高等无机结构化学

麦松威 （香港中文大学化学系）
周公度 （北京大学化学学院）
李伟基 （香港中文大学化学系）

北京大学出版社
香港中文大学出版社

内容简介

本书是作者根据长期教研生涯中所积累的经验和体会，为研究生和高年级大学生编写的教材。内容分化学键理论基础、对称性在化学中的应用和元素结构化学选论三部分，共计十六章。在第一部分的五章中，介绍量子理论导论、原子结构、化学键和分子结构、固体中的化学键、分子间作用和超分子结构等基础内容和新进展。第二部分的前三章论述分子的对称性及其在分子轨道、分子振动和配位化合物等方面的应用；后面两章则分别介绍晶体对称群及其在晶体结构测定中的应用，以及系统介绍基本的无机晶体结构和晶体材料。第三部分前五章就氢、硼、碳、硅、氮、磷、氧、硫等主族元素，用最新的观点和资料，总论它们的结构化学，最后一章介绍过渡金属元素化合物的结构、金属-金属键、金属-金属相互作用等新内容。本书还列出最新的结构数据和有关资料供读者参考。

本书可用作大学高年级学生和研究生学习微观结构有关课程，如化学键理论、高等无机化学、结构化学、晶体化学和材料科学等课程的教科书和参考书。也可供从事化学、材料、物理和生命科学等广大理工科的科技研究人员参考。

著作权合同登记号：图字 01-2001-2315

图书在版编目（CIP）数据

高等无机结构化学/麦松威，周公度，李伟基著. 北京：北京大学出版社，2001.7
ISBN 7-301-04793-2

Ⅰ.高… Ⅱ.①麦…②周…③李… Ⅲ.无机化学：结构化学-高等学校-教材 Ⅳ.O641

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 040898 号

书　　名：高等无机结构化学
著作责任者：麦松威　周公度　李伟基
责 任 编 辑：段晓青
标 准 书 号：ISBN 7-301-04793-2/O・0495
出　版　者：北京大学出版社　香港中文大学出版社
地　　　址：北京市海淀区中关村北京大学校内　100871
电　　　话：出版部 62752015　发行部 62754140　编辑部 62752032
电 子 信 箱：zpup@pup.pku.edu.cn
排　版　者：兴盛达打字服务社
印　刷　者：中国科学院印刷厂
发　行　者：北京大学出版社
经　销　者：新华书店
　　　787 毫米×1092 毫米　16 开本　32.75 印张　818 千字
　　　2001 年 8 月第 1 版　2001 年 8 月第 1 次印刷
定　　　价：56.00 元

序　言

在21世纪来临、化学科学迅速深入发展之际，我们非常高兴地应香港中文大学出版社之约编写这本教材，并衷心地感谢北京大学出版社和香港中文大学出版社合作为本教材出简体字版。

我们三人分别在香港中文大学和北京大学长期从事化学的教学和科研工作，先后教过无机化学、化学键、结构化学、量子化学、高等无机化学、群论、X射线晶体学等课程。在近四十年的教研生涯中，积累了一些教学经验和体会，获得若干科学研究的成果，阅读了大量的专著、教材和文章。这些背景为我们编写教材积累和储备了较好的基础和丰富的素材。

结构化学是从微观的角度认识化学规律的学科。它是以电子因素和空间因素两条主线阐明化学物质的结构、性能和应用的一个化学分支学科，它涉及化学学科的整个领域，它的基本知识对于培养和造就新一代从事化学工作的人员是十分必要的。

本书的内容分为三部分：

第Ⅰ部分是化学键理论基础，共计五章，介绍有关原子结构、化学键和分子结构、固体中的化学键、分子间作用和超分子的结构等基础的结构化学内容，以及这方面的新发展。我们本着温故知新、循序渐进的学习规律，先简明地介绍一些基本原理、基本概念、基本规律和方法，并复习一些大学本科基础课中所学的内容。接着介绍有关的新资料，使学生在坚实的基础上了解学科的新进展。

第Ⅱ部分介绍对称性在化学中的应用，其中前三章从基本的概念和规律开始，通过大量的实例，对分子的对称性及其在谱学中的应用加以论述。后两章是晶体的点群和空间群的推导、空间群知识的介绍，以及应用晶体对称性知识讨论常见而重要的无机晶体结构和晶体材料。

第Ⅲ部为元素结构化学选论，分五章论述氢、硼、碳、硅、氮、磷、氧、硫等八个主族元素的基本结构化学及其新面貌。最后一章为过渡金属元素化合物的结构和金属-金属键的性质。在这六章中，我们根据长期从事结构化学的教学和科研的体会，简明地介绍有关元素的结构化学知识和经验规律，引导读者从典型元素的内容，举一反三地学习和了解各个元素结构化学的全貌。

我们在写作时，力求以简明通俗的语言表达有关理论；力求以实际化合物的结构数据说明结构化学的规律；力求引用最新的观点、最新的数据和最新的资料，引导读者进入有

关主题的前沿。

本书可用作大学高年级本科生和研究生学习微观结构有关课程，如化学键理论、高等无机化学、结构化学、晶体化学和材料科学等课程的教科书和参考书。也可供从事化学、材料、物理和生命科学等广大理工科的科技研究人员参考。

在本书出版之际，我们衷心感谢香港中文大学出版社陆国燊社长、冯溢江先生，北京大学出版社段晓青编审和张冰女士等努力促进两社合作出版本书所做的大量工作。同时，我们感谢我们的妻子叶秀卿、刘志芬、庄爱贞对我们撰写工作的关心和支持。

麦松威，周公度，李伟基

2001 年 5 月

目　录

第Ⅰ部分　化学键理论基础

第Ⅱ部分 化学中的对称性

第Ⅲ部分 元素结构化学选论

第Ⅰ部分
化学键理论基础

化学键理论是指导人们了解化合物的结构和性能，以及其合成和分析的基本理论，它对于蓬勃发展的无机化学极其重要。在无机化学的研究和学习中，不论是设计化学反应的路线、探讨观察到的实验现象、解释分子和晶体中原子空间排布的几何构型以及预见分子的性质、应用的功能等等，都要有化学键理论的指导。

这部分内容分为五章：量子理论导论、原子的电子结构、分子中的共价键、固体中的离子键和金属键、以及分子间的相互作用和超分子的结构。在这部分具体内容的取舍上，不同于大学基础课的结构化学和物理化学，也不同于专门的量子化学课。主要是以提要的形式，归纳和复习结构化学的基础；以直述代替推论，介绍和引用化学键理论的新成果和新进展。

第一章 量子理论导论

为了全面地理解原子和分子的结构以及化学键理论，需要学习量子理论基础。虽然化学是一门实验科学，但是现在应用计算机和新发展的计算方法，使量子力学所起作用的重要性日益增加。将量子力学用于解决化学问题形成量子化学。

早在20世纪20年代量子力学建立之初，就已在原则上知道量子力学原理的应用能对许多化学现象给以准确的阐明。在随后的50年中，用量子力学原理去了解物质的电子结构已得到公认。随着新的理论和计算方法的稳定发展，以及近20年来价格合理的、更大的和更快速的计算机投入运算，使计算工作几乎逐渐地和实验工作的准确性相当，或者其准确性至少足够为实验工作者所利用，而计算工作比实验工作的耗资较少、耗时较短、亦较容易控制。计算所得的成果常常用以引导实验化学家去合成或发现新的分子、去解释他们在实验室中所得到的结果。所以量子化学在化学的各个分支中的作用也日益显得重要：物理化学中用量子力学计算气体的熵、热焓等热力学函数，解释分子光谱、计算化学反应中过渡态的性质、了解分子间的作用力等；有机化学家用量子力学估计分子的相对稳定性、计算反应中间物的性质、研究化学反应的机理；分析化学家用量子力学了解谱线的频率和强度；无机化学家按量子力学的方法用配位场理论解释过渡金属配位化合物的性质等等。总之，化学已离不开量子理论所起的指导作用。1998年诺贝尔化学奖授予W. Kohn和J. A. Pople，以表彰他们对量子化学发展的贡献，也是科学社会对量子化学的作用在增长的标志。

本章简略地和大部分定性地介绍一些重要的量子基本概念，以利于在以后内容中对化学键理论的学习和探讨。

1.1 波粒二象性和测不准原理

1.1.1 光和实物粒子的波粒二象性

20世纪初，科学家们已接受光既是一种粒子、也是一种波。光的波性特征显示在光的干涉和衍射实验中。光的微粒性可在光电效应和Compton（康普顿）效应等实验中显现。根据这些背景，法国物理学家L. de Broglie（德布罗意）在1924年提出假设：既然光是一种微粒又是一种波，那么静止质量不为零的实物粒子也会有相似的二象性。他将A. Einstein（爱因斯坦）的质能联系公式(1.1.1)和M. Planck（普朗克）的量子化条件(1.1.2)式结合起来，得出光子的波长λ和动量p的关系式(1.1.3)：

$$E=mc^2 \tag{1.1.1}$$

$$E=h\nu \tag{1.1.2}$$

$$\lambda=\frac{c}{\nu}=\frac{hc}{h\nu}=\frac{hc}{mc^2}=\frac{h}{mc}=\frac{h}{p} \tag{1.1.3}$$

式中c是光速，h是Planck常数，ν是辐射频率。de Broglie进一步假设具有静止质量为m，运动速度为v的实物粒子也有相似的波长：

$$\lambda=\frac{h}{mv}=\frac{h}{p} \tag{1.1.4}$$

按(1.1.4)式可计算得到不同质量和速度的实物粒子的波长。例如，一颗质量为10 g的子弹以每秒1000 m的速度运行，按照(1.1.4)式算得它的波长 λ 为：

$$\begin{aligned}\lambda &= h/mv = 6.6\times10^{-34}\ \mathrm{J\cdot s}/(0.01\ \mathrm{kg}\times1000\ \mathrm{m\cdot s^{-1}})\\ &= 6.6\times10^{-35}\ \mathrm{m}\end{aligned}$$

又如，电子的质量为 9.11×10^{-31} kg，在100 V电场加速的电子，其动能 $\left(\frac{1}{2}mv^2\right)$ 为100 eV，由此可算出它的运动速度 $v=5.93\times10^6\ \mathrm{m\cdot s^{-1}}$。按(1.1.4)式得知它的波长 λ 为：

$$\lambda=h/mv=1.23\times10^{-10}\ \mathrm{m}$$

由上述数据可见，宏观粒子和物体波长太短，观察不到波动特征。电子的波长大致和原子大小同一数量级。具有能量为100 V的电子，其波长数值处在100～200 pm之间，和晶体中原子的大小同一数量级。1927年C. J. Davisson(戴维逊)和L. H. Germer(盖末尔)获得一种晶体的电子衍射图，从实验上证实de Broglie的假设。从此，科学家们开始接受实物粒子的二象性。电子一方面是具有一定静止质量的带负电的微粒，另一方面是按波状铺展开的带负电的电子云，其运动规律和波的运动规律一致，其波函数 ψ 可以为正值、可以为负值，也可以为0。电子具有波粒二象性，说明不可能用经典物理的波和粒的概念来理解它的行为。

1.1.2 测不准原理和几率概念

在量子力学建立过程中，另一个重要进展是在1927年由W. Heisenberg(海森堡)提出的测不准原理。该原则最简单的表述是："一个粒子的位置和动量不能同时地、准确地测定。"

定量地说：在 x 方向上动量的不确定度(Δp_x)和 x 坐标位置的不确定度(Δx)的乘积是和Planck常数 h 同一数量级：

$$\Delta x\cdot\Delta p_x\approx h \quad 或 \quad \Delta x\cdot\Delta p_x\geqslant\frac{h}{4\pi} \tag{1.1.5}$$

测不准原理是微观粒子波粒二象性在测量中的客观效果，说明具有波性的粒子，不能同时有确定的坐标和动量。

式(1.1.5)也提供了定量判断经典力学适用范围的标准。对宏观物体，由(1.1.5)式表达的不确定数量实在太小，以至于不起实际作用，即可把 h 当作0，这时物体就有确定的位置和动量，即服从经典力学。但微观粒子则受此规律制约。例如若把原子中电子的位置确定到 10^{-10} m(即100 pm)，即 $\Delta x=10^{-10}$ m，按(1.1.5)式可得 $\Delta p_x=\frac{1}{\Delta x}\cdot\frac{h}{4\pi}=0.53\times10^{-24}\ \mathrm{kg\cdot m/s}$。由于电子质量为 9.11×10^{-31} kg，在 x 方向上的速度分量的不确定度为：

$$\Delta v_x=\Delta p_x/m=5.8\times10^9\ \mathrm{ms^{-1}}$$

这一数值大于光速！所以根据测不准原理就不可能说一个已知具有准确速度的电子它是准确地在某一点上。必须强调这里所讨论的不确定性并不涉及所用的测量仪器的不完整性，它们是内在固有的不可测定性。N. Bohr(玻尔)为氢原子所提的理论中电子的位置和速度都可精确计算，说明他的模型违反了测不准原理。所以不能将Bohr提出的电子按确定轨道绕原子核运动的原子结构模型推广应用。

1.2 电子的波函数和几率密度函数

因为电子有波动特征，要用一个波动方程来描述它的运动，就像在经典力学中用来描述水波、弹簧或鼓（膜）的运动一样。如果是一维体系，经典的波动方程为：

$$\frac{\partial^2 \Phi(x,t)}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2}\frac{\partial^2 \Phi(x,t)}{\partial t^2} \tag{1.2.1}$$

式中 v 是波的传播速度，波函数 Φ 是在 x 点和 t 时刻波的位移。在三维空间中，波动方程变为：

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\Phi(x,y,z,t)=\nabla^2\Phi(x,y,z,t) = \frac{1}{v^2}\frac{\partial^2 \Phi(x,y,z,t)}{\partial t^2} \tag{1.2.2}$$

一个典型的波函数或波动方程的解，是已知的 sin 或 cos 函数，例如：

$$\Phi(x,t)=A\sin\frac{2\pi}{\lambda}(x-vt) \tag{1.2.3}$$

可以容易地证明函数 Φ 满足方程(1.2.1)。必须记住一点，在经典力学中波函数是一个振幅的函数；在波动力学中，电子的波函数却有着完全不相同的含义。

按实物粒子波的本性和测不准原理的几率概念，物理学家 M. Born（玻恩）假定粒子的波函数已不再是振幅的函数，取代它的是粒子出现的几率。当这个波函数的绝对值越大，粒子出现的几率也就越大。

从测不准原理人们已不再说一个电子的准确位置。反之，只可用几率密度函数来定义电子的位置。将几率密度函数用 $\rho(x,y,z)$ 表示，那么可说电子是在 ρ 具有最大值的区域。实际上，$\rho(x,y,z)\mathrm{d}\tau$ 是电子在 (x,y,z) 点附近的微体积 $\mathrm{d}\tau(\equiv \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z)$ 中电子出现的几率。注意，ρ 的单位是（体积）$^{-1}$，而 $\rho\mathrm{d}\tau$ 则是几率，它没有单位。如果用不含时间的定态波函数 $\psi(x,y,z)$ 代表，Born 假定的几率密度函数 ρ 则是 ψ 的绝对值的平方：

$$\rho(x,y,z)=|\psi(x,y,z)|^2 \tag{1.2.4}$$

因为 ψ 有时是虚数，为了保证 ρ 为正值，当 ψ 为虚数时，则以共轭复数相乘：

$$|\psi(x,y,z)|^2=\psi^*(x,y,z)\psi(x,y,z) \tag{1.2.5}$$

式中 $\psi^*(x,y,z)$ 是 $\psi(x,y,z)$ 的共轭复数，即将 $\psi(x,y,z)$ 中的 i 用 $-i$ 置换。

用波函数描述具有波性的粒子的行为，是量子力学提出的第一个重要假设。将波函数和微粒出现的几率密度相联系，表达微粒运动的情况，是解决测量具有波粒二象性体系的性质的关键。当得到体系所处状态的波函数 ψ 和几率密度 $\rho=(|\psi|^2)$，有关该体系的许多问题，就可以得到解决，下面结合一个实例进行讨论。

对于一个氢原子，其基态的波函数为：

$$\psi_{1s}=\left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{\frac{1}{2}}\exp\left[-\frac{r}{a_0}\right] \tag{1.2.6}$$

式中 r 是电子离核的距离，a_0 的数值为 52.9 pm，是氢原子的第一个 Bohr 轨道的半径。a_0 称为 Bohr 半径。下面按波函数 ψ_{1s} 作一些计算：

a. 求算在离核为 52.9 pm（即 a_0）的空间某一点上：(i) ψ_{1s} 的数值，(ii) 电子出现的几率密度 ρ，(iii) 在 1 pm^3 体积中电子出现的几率 P。

解：(i) $\psi_{1s}=\left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{\frac{1}{2}}\exp\left[-\frac{r}{a_0}\right]=\left(\frac{1}{\pi a_0^3}\right)^{\frac{1}{2}}\exp[-1]$

$=\left[\frac{1}{\pi(52.9\,\text{pm})^3}\right]^{\frac{1}{2}}\times 0.368$

$=5.4\times10^{-4}(\text{pm})^{-3/2}$

(ii) $\rho=\psi_{1s}^*\psi_{1s}=|\psi_{1s}|^2=[5.4\times10^{-4}(\text{pm})^{-3/2}]^2$

$=2.9\times10^{-7}(\text{pm})^{-3}$

(iii) 在空间该点附近 1 pm^3 体积中电子出现的几率

$P=|\psi_{1s}|^2\text{d}\tau=(2.9\times10^{-7}\,\text{pm}^{-3})\times(1\,\text{pm}^3)$

$=2.9\times10^{-7}$

b. 求算电子离核为 52.9 pm 处，厚度为 1 pm 的球壳中电子出现的几率。

解：球壳的体积(V)＝(球面积)×(球壳厚度)＝$4\pi r^2\cdot(\Delta r)$

$=4\pi(52.9\,\text{pm})^2(1\,\text{pm})$

$=3.51\times10^4\,\text{pm}^3$

$P=|\psi_{1s}|^2\times V=(2.9\times10^{-7}\,\text{pm}^{-3})\times(3.51\times10^4\,\text{pm}^3)$

$=1.02\times10^{-2}$

即电子离核为 a_0 处，厚度为 1 pm 球壳中出现的几率约为 1%。

根据上述的计算，可获得氢原子的电子处在基态(即 1s 态)时离核距离(r)不同的波函数 ψ_{1s}值、几率密度$|\psi_{1s}|^2$、1 pm^3 体积(即 $\text{d}\tau=1\,\text{pm}^3$)中的几率 $P(=|\psi_{1s}|^2\text{d}\tau)$，以及厚度为 1 pm 的球壳中的几率，或离核 r 处球壳中的几率密度 $4\pi r^2\psi_{1s}^2$，列于表 1.2.1 中。

表 1.2.1　氢原子 1s 态不同 r 值的 ψ_{1s}、$|\psi_{1s}|^2$、1 pm^3 体积中的几率(P)和离核为 r pm 球壳中的几率密度($4\pi r^2\psi_{1s}^2$)

r/pm	0	26.45$\left(\text{即}\frac{a_0}{2}\right)$	52.9(即 a_0)	100	200
$\psi_{1s}/\text{pm}^{-\frac{3}{2}}$	1.47×10^{-3}	8.9×10^{-4}	5.4×10^{-4}	2.2×10^{-4}	2.3×10^{-5}
$\|\psi_{1s}\|^2/\text{pm}^{-3}$	2.2×10^{-6}	7.9×10^{-7}	2.9×10^{-7}	4.9×10^{-8}	5.2×10^{-10}
P	2.2×10^{-6}	7.9×10^{-7}	2.9×10^{-7}	4.9×10^{-8}	5.2×10^{-10}
$4\pi r^2\psi_{1s}^2/\text{pm}^{-1}$	0	6.9×10^{-3}	10.2×10^{-3}	6.2×10^{-3}	2.6×10^{-4}

当 $\psi^*\psi\text{d}\tau$ 代表在一确定位置上体积为 $\text{d}\tau$ 的空间中发现电子的几率，电子全部几率总和为 1，ψ 必须满足下一关系：

$$\int\psi^*\psi\text{d}\tau=1\tag{1.2.7}$$

当 ψ 满足方程(1.2.7)时，ψ 称为归一化了。另一方面，若 $\int\psi^*\psi\text{d}\tau=N$，其中 N 为一常数，则 $N^{-\frac{1}{2}}\psi$ 为一个归一化的波函数，$N^{-\frac{1}{2}}$称为归一化常数。

通常的情况是：一个给定的体系会有无限数目可接受的波函数 $\psi_1,\psi_2,\cdots,\psi_i,\psi_j,\cdots$，这些波函数相互间为“正交的”，即

$$\int\psi_i^*\psi_j\text{d}\tau=\int\psi_j^*\psi_i\text{d}\tau=0\tag{1.2.8}$$

结合归一化的条件[方程(1.2.7)]和正交的条件[方程(1.2.8)]，得到波函数间正交归一的关

系：

$$\int \psi_i^* \psi_j \mathrm{d}\tau = \int \psi_j^* \psi_i \mathrm{d}\tau = \delta_{ij} = \begin{cases} 0, 当\ i = j \\ 1, 当\ i \neq j \end{cases} \tag{1.2.9}$$

在方程(1.2.9)中，δ_{ij}称为 Kronecker delta。因为$|\psi|^2$已是几率密度函数，ψ必须是有限的，连续的和单值的。

波函数在量子力学中起了核心的作用。波函数展示出原子和分子中电子的运动状态，是探讨化学键理论的重要基础。通常称在原子中的电子运动的波函数为原子轨道(atomic orbital，AO)，称分子中电子运动的波函数为分子轨道(molecular orbital，MO)。

当知道原子中的电子在各种状态时(如 $1s$，$2s$，$2p$，$3s$，$3p$，$3d$，…)的 ψ 表达式，就可计算出各状态的 ψ 在空间各处的大小和正、负值，并画出图形表示。图 1.2.1(a)左边为 $\psi_{1s}\sim r$ 关系曲线图，右边为 r 为某一定值时，ψ_{1s}的圆球形等值面，即通常表达的原子轨道轮廓图。图 1.2.1(b)示出几率密度 ψ_{1s}^2和 $4\pi r^2\psi_{1s}^2$对 r 的关系图。由于几率密度反映原子中电子分布情况又称为电子云。电子云的大小可用小黑点的稀密形象地表示，所以在图 1.2.1(b)的右边形象地表达ψ_{1s}^2的分布，即电子云图。

波函数不仅可表达出体系的图像，还包含了体系在波函数所代表状态所具有的全部信息。为了推出这些信息，量子力学将每一个可观察到的物理量 A，用线性自轭算符 $\hat{A}$ 表示。算符是一个函数转变为另一个函数的运算规则。当 $\hat{A}$ 作用于 ψ 满足下一关系时：

$$\hat{A}\psi = a\psi \tag{1.2.10}$$

波函数 ψ 称为本征函数，a 称为 ψ 状态下物理量 A 的本征值。下节讨论的 Schrödinger 方程：

$$\hat{H}\psi = E\psi \tag{1.2.11}$$

就是通过它可以求出能量 E 和 ψ 的重要方程。

若物理量算符 $\hat{A}$ 对体系波函数 ψ 的作用，得不到常数 a 乘 ψ，则可以通过下式求 A 的平均值$\langle A\rangle$：

$$\langle A\rangle = \frac{\int \psi^* \hat{A}\psi \mathrm{d}\tau}{\int \psi^* \psi \mathrm{d}\tau} \tag{1.2.12}$$

对已归一化的波函数：

$$\langle A\rangle = \int \psi^* \hat{A}\psi \mathrm{d}\tau \tag{1.2.13}$$

例如，氢原子中的电子在 $1s$ 态时并没有确定位置，即没有本征值。这时可按(1.2.13)式求平均值。由于 r 的算符 $\hat{r}$ 就是 r，而对球型函数而言，$\mathrm{d}\tau = 4\pi r^2 \mathrm{d}r$，代入(1.2.13)式得：

$$\begin{aligned}\langle r\rangle &= \int \psi_{1s}^* r \psi_{1s} 4\pi r^2 \mathrm{d}r \\ &= \frac{1}{\pi a_0^3}\int_0^\infty r \exp\left[-\frac{2r}{a_0}\right]\cdot 4\pi r^2 \mathrm{d}r \\ &= \frac{4}{a_0^3}\left(\frac{a_0}{2}\right)^3 \frac{a_0}{2}\int_0^\infty \left(\frac{2r}{a_0}\right)^3 \exp\left[-\frac{2r}{a_0}\right]\mathrm{d}\left(\frac{2r}{a_0}\right) \\ &= \frac{3}{2}a_0\end{aligned}$$

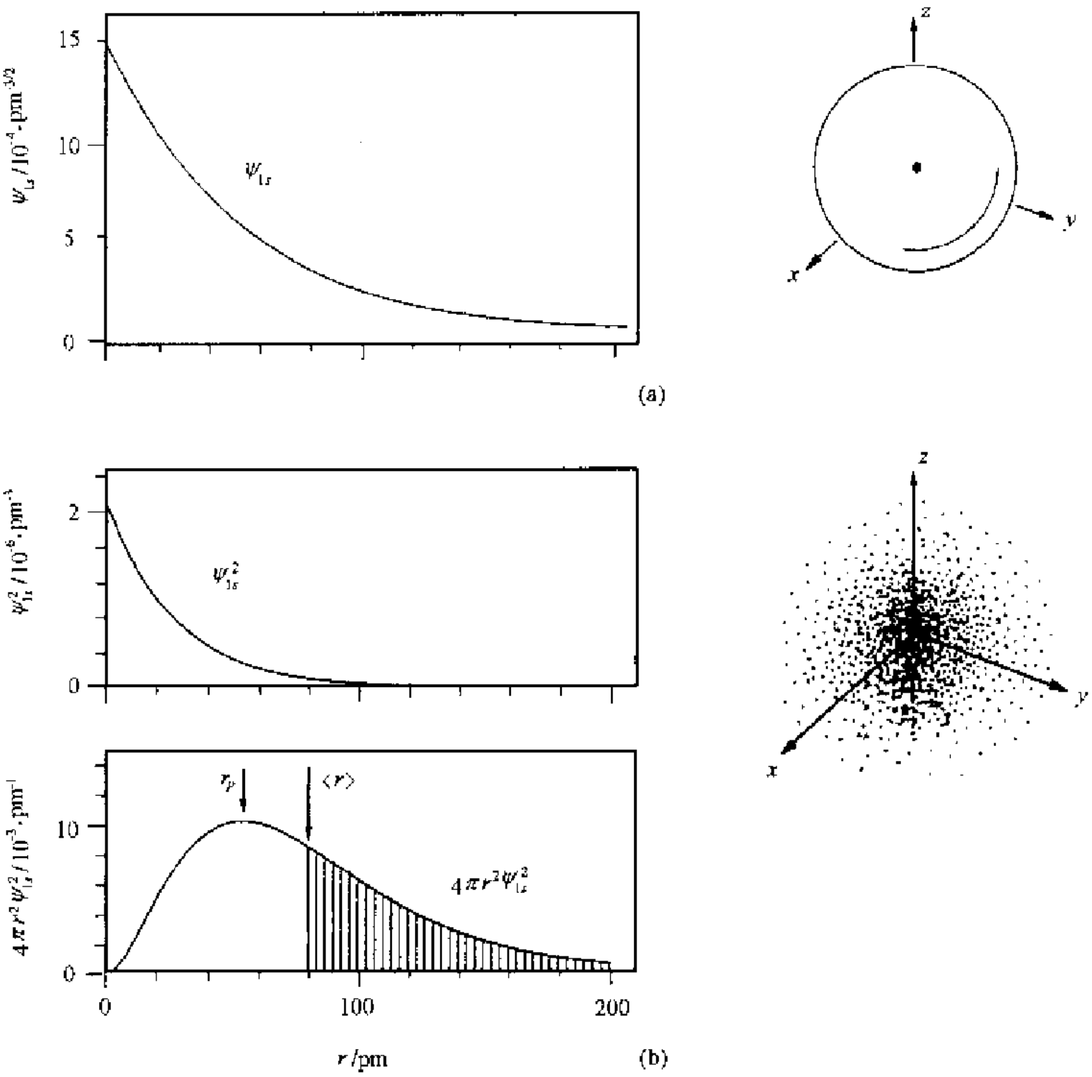


图 1.2.1 氢原子基态波函数(a)和几率密度(b)的图形

在图 1.2.1(b)下面的"$4\pi r^2\psi_{1s}^2 \sim r$"图中，标出了$\langle r \rangle$，$\langle r \rangle = \frac{3}{2}a_0$，通过$\langle r \rangle$将图形分成两半。这两半面积不等，左边没有阴影的面积要大于右边的面积，因为有一些几率的电子离核很远。所以处在小于$\langle r \rangle$的电子几率稍多一点。图中标出 r_P，这时 $r = a_0$ 及 $4\pi r^2\psi_{1s}^2$的数值最大。

1.3 电子的波动方程：Schrödinger 方程

在 1926 年，物理学家 E. Schrödinger (薛定谔)提出了描述电子波性的方程。Schrödinger 方程的有效性完全依赖于它能对各种体系给出正确的答案。在牛顿力学中，波动和实物物体运动是不能兼容的，用牛顿方程并不能推导出 Schrödinger 方程。因此下面所介绍的不能看作是一种推导过程，只能说是一种假设或一种新的创造。但在演绎过程中可看出物质的粒性已结合到波动方程之中。

波动的通用微分方程已列出于(1.2.2)式：

$$\nabla^2\Phi(x,y,z,t)=\frac{1}{v^2}\frac{\partial^2\Phi(x,y,z,t)}{\partial t^2}$$

其中波函数 Φ 有一个时间 t 的变数，因为体系的能量是和时间有关的（此处不考虑辐射过程）。对一个不含时间变数的方程，亦即和时间无关的波动方程，可用以描述定态波或驻波。为了获得和时间无关的方程，假定 $\Phi(x,y,z,t)$ 具有下面形式：

$$\Phi(x,y,z,t)=\psi(x,y,z)\cdot g(t) \tag{1.3.1}$$

式中 $\psi(x,y,z)$ 是空间坐标的函数，$g(t)$ 是时间 t 的函数。对于驻波，有几种可采用的函数，其中之一是：

$$g(t)=\exp[2\pi i\nu t] \tag{1.3.2}$$

式中频率 ν 是和传播速度 v 及波长 λ 有关：

$$\nu=v/\lambda \tag{1.3.3}$$

将(1.3.2)式代入(1.3.1)式，得：

$$\Phi=\psi\exp[2\pi i\nu t] \tag{1.3.4}$$

将(1.3.4)式代入(1.2.2)式，得：

$$\begin{aligned}\exp[2\pi i\nu t]\cdot\nabla^2\psi&=\frac{1}{v^2}\psi\frac{\partial^2}{\partial t^2}\exp[2\pi i\nu t]\\&=-\frac{4\pi^2\nu^2}{v^2}\exp[2\pi i\nu t]\psi\end{aligned} \tag{1.3.5}$$

消去 $\exp[2\pi i\nu t]$，得：

$$\nabla^2\psi=-\frac{4\pi^2\nu^2}{v^2}\psi \tag{1.3.6}$$

将(1.1.4)式波粒关系的方程代入：

$$v=\nu\lambda=\nu(h/p)=h\nu/p \tag{1.3.7}$$

这样，方程(1.3.6)变为：

$$\nabla^2\psi=-\frac{4\pi^2p^2}{h^2}\psi \tag{1.3.8}$$

将 p^2 用动能 T、总能量 E 和势能 V 表达，即：

$$p^2=2mT=2m(E-V) \tag{1.3.9}$$

得波动方程：

$$\nabla^2\psi=-\frac{8\pi^2m}{h^2}(E-V)\psi \tag{1.3.10}$$

或重排为：

$$\left[-\frac{h^2}{8\pi^2m}\nabla^2+V\right]\psi=E\psi \tag{1.3.11}$$

或写成：

$$\hat{H}\psi=E\psi \tag{1.3.12}$$

其中
$$\hat{H}=-\frac{h^2}{8\pi^2m}\nabla^2+\hat{V} \tag{1.3.13}$$

方程(1.3.11)称为 Schrödinger 方程，是适用于电子波动的方程，这个方程的缩写形式为(1.3.12)式，式中 $\hat{H}$ 称为 Hamilton 算符。从方程(1.3.13)可看出 $\hat{H}$ 分为两部分：动能算符

$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2$和势能算符 $\hat{V}$。

量子力学描述原子或分子中电子运动状态的量子力学方法可归纳如下：

(i) 通过写出体系的正确的势能函数 V，写出 Schrödinger 方程。

(ii) 解出描述电子运动的 Schrödinger 方程，得到电子的能量 E_i 及波函数 ψ_i，$i=1,2,3,\cdots$。

(iii) 给出第 i 态的几率密度函数 $|\psi_i|^2$ 及其他物理性质的数值。

通过体系的 Schrödinger 方程，可得体系的总能量和波函数。如上节所述，从波函数又可得体系所处状态的各种物理量值。体系的能量是体系的重要性质，它有总能量 E，动能 T 和势能 V 等内容。根据已知的 H 原子基态的波函数 ψ_{1s}[见(1.2.6)式]及量子力学的算符，就可以得到这些数值：

总能量值 E_{1s}：

$$\hat{H}\psi_{1s} = \left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right]\psi_{1s} \tag{1.3.14}$$

即可推得：

$$E_{1s} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left(-\frac{1}{2}\frac{e^2}{a_0}\right) = -2.18\times 10^{-18}\,\mathrm{J} = -13.6\,\mathrm{eV}$$

平均势能 $\langle V\rangle$：

由于
$$\hat{V} = -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r},\ \mathrm{d}\tau = 4\pi r^2\mathrm{d}r \tag{1.3.15}$$

$$\begin{aligned}
\langle V\rangle &= \int_0^\infty \left\{\frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}\exp\left[-\frac{r}{a_0}\right]\cdot\left(-\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\left(\frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}}\exp\left[-\frac{r}{a_0}\right]\right)4\pi r^2\mathrm{d}r\right\} \\
&= -\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{4\pi}{\pi a_0^3}\int_0^\infty r\exp\left[-\frac{2r}{a_0}\right]\mathrm{d}r \\
&= -\frac{e^2}{\varepsilon_0\pi a_0^3}\cdot\frac{a_0^2}{4} \\
&= -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{a_0}
\end{aligned}$$

平均动能
$$\begin{aligned}
\langle T\rangle &= E-\langle V\rangle \\
&= -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{e^2}{2a_0}+\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{a_0} \\
&= \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{2a_0}
\end{aligned} \tag{1.3.16}$$

由计算可知，平均动能 $\langle T\rangle$ 和总能量 E 数值相等，符号相反

$$E = -\langle T\rangle = \frac{1}{2}\langle V\rangle \tag{1.3.17}$$

这个关系式适用于由核和电子组成的原子和分子体系，即当在最低能量时，吸引力和排斥力均正比于 $1/r^2$。方程(1.3.17)是适用于原子和分子体系的维里定理(virial theorem)。

氢原子中电子动量平方的平均值 $\langle p^2\rangle$，也可以容易算得：

$$\begin{aligned}
\langle p^2\rangle &= 2m\langle T\rangle \\
&= \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2 m}{a_0}
\end{aligned} \tag{1.3.18}$$

由上可见，列出并解出一个体系的 Schrödinger 方程，就能得到体系的波函数、几率密度、能量和其他物理量。Schrödinger 方程是量子化学的基础。

1.4 Schrödinger 方程的简单应用

在这一节中，将用量子力学处理一些简单的体系。在所给的三个例子中，粒子(即电子)都允许自由地运动，差别在于容器(即箱子)的形状。由于形状不同，边界条件不同，就有不同的能量(或称本征值)和不同的波函数(或称本征函数)。

1.4.1 一维箱中粒子

这个体系在一般的物理化学和结构化学基础中都有介绍，在这里列出，温故知新，更好地和后两个例子进行对比讨论。

在这体系中，箱子是一维(只有长度)，长度为 a。在箱中势能为 o，在边界上和边界以外势能为无穷大。

$$V=\begin{cases} o, & o<x<a \\ \infty, & o\geqslant x\geqslant a \end{cases} \tag{1.4.1}$$

这体系的 Schrödinger 方程为：

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x)=E\psi(x) \tag{1.4.2}$$

或
$$\frac{d^2}{dx^2}\psi=-\frac{8\pi^2 mE}{h^2}\psi\equiv-\alpha^2\psi \tag{1.4.3}$$

其中
$$\alpha^2=\frac{8\pi^2 mE}{h^2} \tag{1.4.4}$$

解方程(1.4.3)，得：

$$\psi(x)=A\ \sin\alpha x+B\ \cos\alpha x \tag{1.4.5}$$

式中 A 和 B 是常数，要根据(1.4.1)式给出的边界条件来定。

在 $x=0$ 和 $x=a$ 处，势能无穷大。因此在这两点及其附近不可能找到微粒，即：

$$\psi(o)=\psi(a)=0$$

由 $\psi(o)=0$，得：

$$B=0$$

$\psi(a)=0$，得：

$$A\ \sin\alpha x=0$$

这说明 A 或 $\sin\alpha x$ 至少有一个为 0。由于 $B=0$，若 A 再为 0，整个(1.4.5)式波函数为 0，没有意义，不能接受。所以

$$\sin\alpha x=0$$

或
$$\alpha x=n\pi,\ n=1,2,3,\cdots \tag{1.4.6}$$

由此得波函数：

$$\psi_n(x)=A\ \sin\frac{n\pi x}{a},\ n=1,2,3,\cdots \tag{1.4.7}$$

常数 A 可由归一化定出：

$$\int_0^a |\psi_n|^2 \,\mathrm{d}x = A^2\int_0^a \sin^2\frac{n\pi x}{a}\,\mathrm{d}x = 1 \tag{1.4.8}$$

由此得到：$A=\sqrt{\dfrac{2}{a}}$。所以完整的波函数为：

$$\psi_n(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n\pi x}{a},\ n=1,2,3,\cdots \tag{1.4.9}$$

注意：ψ 的单位为(长度) $^{1/2}$,ψ^2 的单位为(长度)$^{-1}$.

除波函数外，体系的能量也已定出。将(1.4.4)式和(1.4.6)式结合起来，得：

$$\alpha=\frac{n\pi}{a}=\sqrt{\frac{8\pi^2 mE}{h^2}} \tag{1.4.10}$$

或者：

$$E_n=\frac{n^2h^2}{8ma^2},\ n=1,2,3,\cdots \tag{1.4.11}$$

图 1.4.1 示出一维箱中粒子的波函数、几率密度和 E_n 等图形和数据。

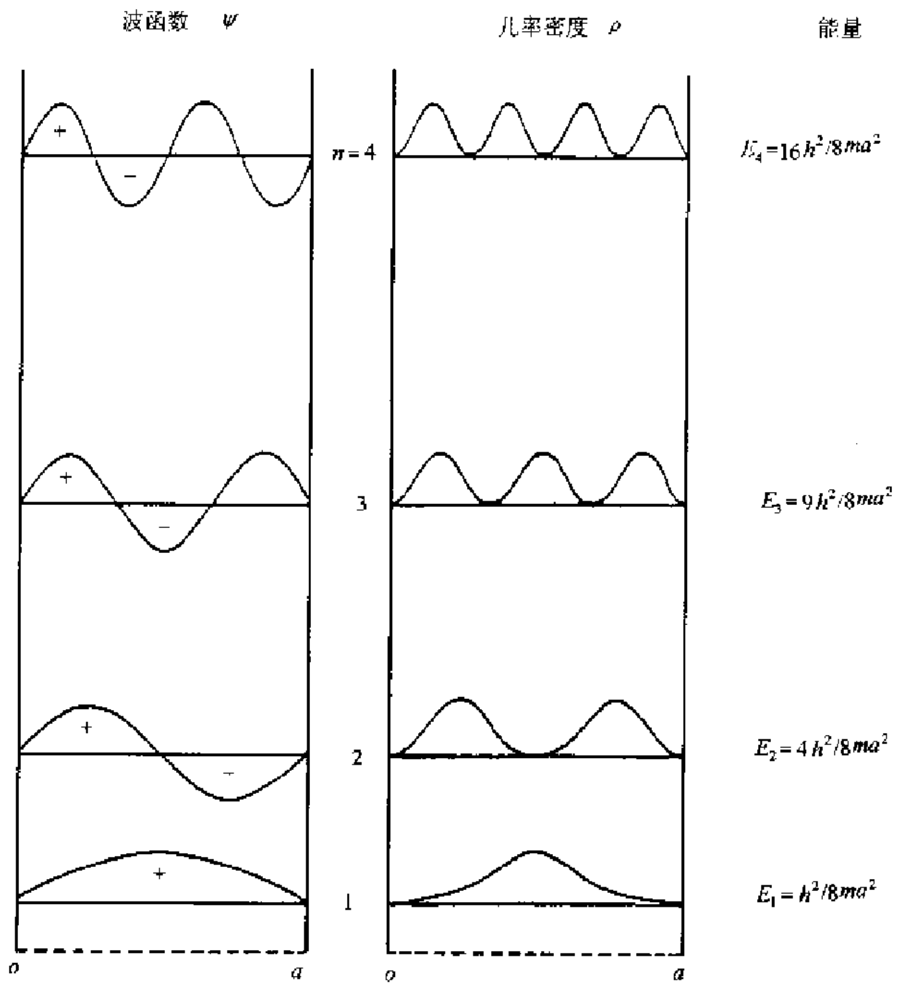


图 1.4.1 一维箱中粒子的 E_n,ψ_n 和 $|\psi_n|^2$ 的图形表示

从图 1.4.1 可以看到，电子在基态时($n=1$)最容易在箱子中心找到它。另外，若它处在第一激发态($n=2$)，则在 $x=a/4$ 和 $x=3a/4$ 附近最容易找到它。

下面以基态 ψ_1 为例，计算其平均动量$\langle p_x \rangle$及平均动量平方$\langle p_x^2 \rangle$：

$$\langle p_x^2 \rangle = 2m\langle T \rangle = 2m\langle E \rangle$$
$$= 2mh^2/8ma^2 = h^2/4a^2$$

$\langle p_x \rangle$的计算则较为复杂。p_x 的量子力学算符 $\hat{p}_x$ 为 $-\frac{ih}{2\pi}\frac{\partial}{\partial x}$，故粒子在 ψ_1 的平均动量为

$$\langle p_x \rangle = \int_0^a \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x}{a}\left(-\frac{ih}{2\pi}\right)\frac{\partial}{\partial x}\sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{\pi x}{a} \mathrm{d}x = 0$$

$\langle p_x \rangle$为零是由于粒子有同等几率向左或向右运行，但 p_x 的平方只可以为正数，故$\langle p_x^2 \rangle$不是零。从统计学原理，动量的不确定度 Δp_x 为：

$$\Delta p_x = [\langle p_x^2 \rangle - \langle p_x \rangle^2]^{\frac{1}{2}} = h/2a$$

粒子在基态 ψ_1 的位置平均值$\langle x \rangle$和平方位置平均值$\langle x^2 \rangle$可按下式算出：

$$\langle x \rangle = \int_0^a \left[\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{\pi x}{a}\right] x \left[\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{\pi x}{a}\right]\mathrm{d}x$$
$$= a/2$$
$$\langle x^2 \rangle = \int_0^a \left[\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{\pi x}{a}\right] x^2 \left[\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{\pi x}{a}\right]\mathrm{d}x$$
$$= a^2\left(\frac{1}{3} - \frac{1}{2\pi^2}\right)$$

其中$\langle x \rangle$的结果与我们的直观感觉雷同。从$\langle x \rangle$和$\langle x^2 \rangle$可导出电子位置的不确定度 Δx：

$$\Delta x = [\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2]^{\frac{1}{2}}$$
$$= a\left(\frac{1}{12} - \frac{1}{2\pi^2}\right)^{\frac{1}{2}}$$

不确定度 Δp_x 与 Δx 的乘积符合测不准原理：

$$\Delta x \cdot \Delta p_x = a\left(\frac{1}{12} - \frac{1}{2\pi^2}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{h}{2a} = 1.13 \times \frac{h}{4\pi}$$
$$> \frac{h}{4\pi}$$

一维箱中粒子用量子力学处理所得的结果能用来描述共轭多烯分子中的离域 π 电子。这种近似称为自由电子模型。以丁二烯分子为例，分子中的 4 个 π 电子应处在 ψ_1 和 ψ_2 轨道，给出$(\psi_1)^2(\psi_2)^2$ 组态。若将一个电子从 ψ_2 轨道激发到 ψ_3 轨道，需要的能量是：

$$\Delta E = 5h^2/8ma^2 = hc/\lambda \tag{1.4.12}$$

箱子的长度 a 可近似估算如下：典型的 C—C 和 C=C 键长为 154 pm 和 135 pm，若允许 π 电子的运动超出端基碳原子一点，如～70 pm，箱子的长度为 560 pm，即作为 a 的数值，按(1.4.12)式，可算得 λ 为 207.0 nm，实验测定丁二烯吸收光的波长为 210.0 nm. 所以这虽然是一个粗略模型，其结果却意外地好。

1.4.2 三维箱中粒子

三维势箱的势能函数可表达为：

$$V=\begin{cases}0, & 0<x<a \text{ 和 } 0<y<b \text{ 和 } 0<z<c \\ \infty & 0\geqslant x\geqslant a \text{ 和 } 0\geqslant y\geqslant b \text{ 和 } 0\geqslant z\geqslant c\end{cases} \tag{1.4.13}$$

它的 Schrödinger 方程为：

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2\psi(x,y,z)=E\psi(x,y,z) \tag{1.4.14}$$

为了解此方程，需要进行变数分离，令：

$$\psi(x,y,z)=X(x)Y(y)Z(z) \tag{1.4.15}$$

将方程(1.4.15)代入(1.4.14)可得：

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)XYZ=-\frac{8\pi^2 mE}{h^2}XYZ \tag{1.4.16}$$

或

$$YZ\frac{\partial^2 X}{\partial x^2}+XZ\frac{\partial^2 Y}{\partial y^2}+XY\frac{\partial^2 Z}{\partial z^2}=-\frac{8\pi^2 mE}{h^2}XYZ \tag{1.4.17}$$

将(1.4.17)式两边用 XYZ 除，得：

$$\frac{\dfrac{\partial^2 X}{\partial x^2}}{X}+\frac{\dfrac{\partial^2 Y}{\partial y^2}}{Y}+\frac{\dfrac{\partial^2 Z}{\partial z^2}}{Z}=-\frac{8\pi^2 mE}{h^2} \tag{1.4.18}$$

很明显，(1.4.18)式左边的三项每一项都应等于常数，即：

$$\frac{1}{X}\frac{\partial^2 X}{\partial x^2}=-\alpha_x^2 \tag{1.4.19}$$

$$\frac{1}{Y}\frac{\partial^2 Y}{\partial y^2}=-\alpha_y^2 \tag{1.4.20}$$

$$\frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial z^2}=-\alpha_z^2 \tag{1.4.21}$$

而这三个常数之和应受下式限制：

$$\alpha_x^2+\alpha_y^2+\alpha_z^2=\frac{8\pi^2 mE}{h^2} \tag{1.4.22}$$

由此式可看出，每个自由度在总能量上都有它自己的贡献，可写成：

$$\alpha_x^2=\frac{8\pi^2 mE_x}{h^2},\ \alpha_y^2=\frac{8\pi^2 mE_y}{h^2},\ \alpha_z^2=\frac{8\pi^2 mE_z}{h^2} \tag{1.4.23}$$

$$E=E_x+E_y+E_z \tag{1.4.24}$$

方程(1.4.19)到(1.4.23)中的每一个都和一维势箱的方程(1.4.3)和(1.4.4)相似，因而它们的解就可以立即写出于下：

$$X_{n_x}(x)=\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\frac{n_x\pi x}{a},\quad n_x=1,2,3,\cdots \tag{1.4.25}$$

$$Y_{n_y}(y)=\sqrt{\frac{2}{b}}\sin\frac{n_y\pi y}{b},\quad n_y=1,2,3,\cdots \tag{1.4.26}$$

$$Z_{n_z}(z)=\sqrt{\frac{2}{c}}\sin\frac{n_z\pi z}{c},\quad n_z=1,2,3,\cdots \tag{1.4.27}$$

总的波函数则成为：

$$\psi_{n_x,n_y,n_z}(x,y,z) = \sqrt{\frac{8}{abc}}\sin\frac{n_x\pi x}{a}\sin\frac{n_y\pi y}{b}\sin\frac{n_z\pi z}{c} \tag{1.4.28}$$

这里 ψ 的单位为(体积)$^{-1/2}$,ψ^2 的单位为(体积)$^{-1}$,ψ^2 为三维势箱体系的几率密度函数。

如同波函数决定于量子数,体系的能量也和 3 个量子数相关:

$$E_{n_x,n_y,n_z} = (E_x)_{n_x} + (E_y)_{n_y} + (E_z)_{n_z}$$

$$n_x,n_y,n_z = 1,2,3,\cdots \tag{1.4.29}$$

如果势箱为一立方体,即 $a=b=c$,则方程(1.4.29)变为:

$$E_{n_x,n_y,n_z} = \frac{h^2}{8ma^2}(n_x^2+n_y^2+n_z^2),n_x,n_y,n_z = 1,2,3,\cdots \tag{1.4.30}$$

方程(1.4.30)对不同状态能量表达式有一个有趣的特点,即一组具有不同量子数和不同的波函数,可能有着相同的能量。当不同的状态有着相同的能量,它们被称为简并态。例如:

$$E_{1,1,2}=E_{1,2,1}=E_{2,1,1}=6h^2/8ma^2 \tag{1.4.31}$$

注意 $\psi_{1,1,2},\psi_{1,2,1},\psi_{2,1,1}$是不同的波函数,虽然它的能量相同,都为 $6h/8ma^2$。同样:

$$E_{1,2,3} = E_{2,1,3} = E_{1,3,2} = E_{3,1,2} = E_{3,2,1} = E_{2,3,1} = 14h^2/8ma^2 \tag{1.4.32}$$

值得注意的是在本节用到的变数分离法,在下一章处理氢原子时也将用到。

1.4.3 环中的粒子

在这体系中,电子只能沿着环的圆周运动,如图 1.4.2 所示。其势能为:

$$V=\begin{cases}0, & r=R\\ \infty, & r\neq R\end{cases} \tag{1.4.33}$$

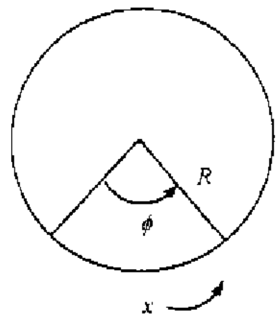


图 1.4.2 环中粒子的运动坐标关系

其 Schrödinger 方程为:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x)=E\psi(x) \tag{1.4.34}$$

将变数 x 改成和角度 ϕ 有关的变数:

$$x=\phi R \tag{1.4.35}$$

方程(1.4.34)变为:

$$\frac{d^2}{d\phi^2}\psi(\phi)=-\frac{8\pi^2 mER^2}{h^2}\psi(\phi)=-m_l\psi(\phi) \tag{1.4.36}$$

方程(1.4.36)的解很明显为:

$$\psi(\phi)=A\exp[im_l\phi] \tag{1.4.37}$$

因为 $\psi(\phi)$必须是单值的,故:

$$\psi(\phi+2\pi)=\psi(\phi)=A\exp[im_l\phi]=A\exp[im_l(\phi+2\pi)] \tag{1.4.38}$$

即

$$\exp[im_l(2\pi)]=1=\cos 2m_l\pi+i\sin 2m_l\pi \tag{1.4.39}$$

方程(1.4.39)要求:

$$m_l=0,\pm1,\pm2,\cdots \tag{1.4.40}$$

所以,波函数具有下一形式:

$$\psi_{m_l} = A\exp[im_l\phi],\ m_l = 0,\pm1,\pm2,\cdots \tag{1.4.41}$$

常数 A 可通过归一化条件定出:

$$\int_0^{2\pi}\psi_{m_l}^*\psi_{m_l}d\phi = 1 \tag{1.4.42}$$

由此，可推得：

$$A = 1/\sqrt{2\pi} \tag{1.4.43}$$

归一化的波函数为：

$$\psi_{m_l} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp[im_l\phi],\ m_l = 0,\ \pm 1,\ \pm 2,\cdots \tag{1.4.44}$$

从方程(1.4.36)可推得这个体系所允许的能量：

$$E_{m_l} = \frac{m_l^2h^2}{8\pi^2mR^2},\ m_l = 0,\ \pm 1,\ \pm 2,\cdots \tag{1.4.45}$$

从能量公式可以看出，只有基态是非简并态，而所有的激发态都是二重简并态。其能量高低如图 1.4.3 所示。

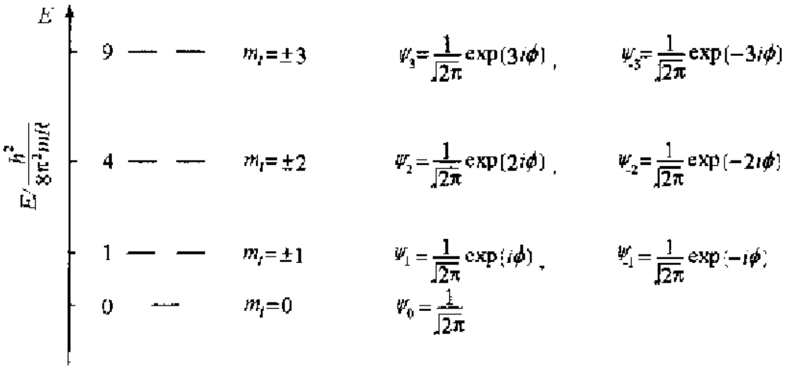


图 1.4.3　环中粒子运动的能级和波函数

将这个自由电子模型用于有 6 个 π 电子的苯分子，这时 ψ_0,ψ_1 和 ψ_{-1}为电子占据轨道，而 ψ_2 和 ψ_{-2}是空的。如果从 ψ_1(或 ψ_{-1})激发一个电子到 ψ_2(或 ψ_{-2})所需的能量为：

$$\Delta E = 3h^2/8\pi^2mR^2 = hc/\lambda \tag{1.4.46}$$

若取 $R=140$ pm，则按(1.4.46)式可算得 $\lambda=212.4$ nm。实验测定苯分子在 208.0 nm 和 184.0 nm处有强吸收，而在 263.0 nm 处有弱吸收。

参 考 文 献

[1] Atkins P W, and Friedman R S. *Molecular Quantum Mechanics*. 3rd ed. Oxford: Oxford University Press, 1997

[2] Levine I N. *Quantum Chemistry*. 5th ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 2000

[3] Fitts D D. *Principles of Quantum Mechanics: As Applied to Chemistry and Chemical Physics*. Cambridge: Cambridge University Press, 1999

[4] Kuhn H, and Försterling H -D. *Principles of Physical Chemistry: Understanding Molecules, Molecular Assemblies, Supramolecular Machines*. Chihester: Wiley, 2000

[5] Berry R S, Rics S A, and Ross J. *Physical Chemistry*. 2nd ed. Oxford: Oxford University Press, 2000

[6] 徐光宪，王祥云。物质结构，第二版。北京：高等教育出版社，1987

[7] 周公度，段连运。结构化学基础，第二版。北京：北京大学出版社，1995

第二章　原子的电子结构

本章主要讨论原子结构理论。内容分四节：氢原子、氦原子和 Pauli 不相容原理、多电子原子及其电子组态和状态，最后一节讨论几个原子结构参数和元素的一些性质。

2.1 氢　原　子

2.1.1 氢原子的 Schrödinger 方程及其变数分离

如果在直角坐标系中解氢原子的 Schrödinger 方程，将非常困难，而采用球极坐标系则容易求解。这两种坐标系间的关系如图 2.1.1 所示，

它们之间的数学表达式为：

$$\begin{cases} z = r\cos\theta \\ x = r\sin\theta\cos\phi \\ y = r\sin\theta\sin\phi \end{cases} \tag{2.1.1}$$

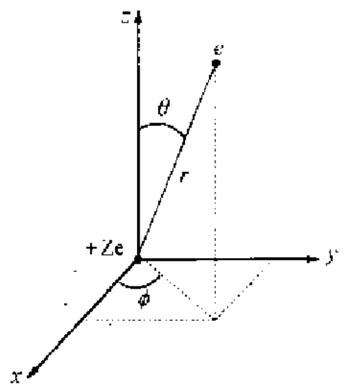


图 2.1.1　直角坐标系 x,y,z 和球极坐标系 r,θ,ϕ

它们之间还有一些有用的公式：

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2 \tag{2.1.2}$$

$$\tan\phi = y/x \tag{2.1.3}$$

注意这两组变数各自有着不同的范围：

$$-\infty < x, y, z < \infty \tag{2.1.4}$$

$$\begin{cases} 0 \leqslant r < \infty \\ 0 \leqslant \theta \leqslant \pi \\ 0 \leqslant \phi \leqslant 2\pi \end{cases} \tag{2.1.5}$$

另外，还有其他一些数学上的关系式：

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \tag{2.1.6}$$

$$\mathrm{d}\tau = \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z = r^2\mathrm{d}r\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi \tag{2.1.7}$$

对于氢原子和其他单电子原子（如 He^+，Li^{2+}），核正电荷为 Z 时，势能函数 V 为：

$$V = -Ze^2/4\pi\varepsilon_0 r \tag{2.1.8}$$

其 Schrödinger 方程为：

$$\left[-\frac{h^2}{8m\pi^2}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right]\psi(r,\theta,\phi) = E\psi(r,\theta,\phi) \tag{2.1.9}$$

或者为：

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\psi\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\phi^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\psi = 0$$

(2.1.10)

为了解方程(2.1.10)，需要用变数分离法：

$$\psi(r,\theta,\phi) = R(r)\cdot\Theta(\theta)\cdot\Phi(\phi) \tag{2.1.11}$$

将方程(2.1.11)的关系代入方程(2.1.10)，并将方程乘以 $r^2\sin^2\theta$，而被 $R\Theta\Phi$ 除，则得：

$$\frac{\sin^2\theta}{R}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)+\frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\right)+\frac{8\pi^2 mr^2\sin^2\theta}{h^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)=-\frac{1}{\Phi}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\Phi \tag{2.1.12}$$

由于方程(2.1.12)等号左边只包含 r 和 θ，而等号右边只和 ϕ 有关。这样左右两边都必须等于一个常数。令这个常数为 m_l^2，则从(2.1.12)式可分离得下面两个方程：

$$\frac{d^2}{d\phi^2}\Phi=-m_l^2\Phi \tag{2.1.13}$$

$$\frac{\sin^2\theta}{R}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)+\frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\right)+\frac{8\pi^2 mr^2\sin^2\theta}{h^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)=m_l^2 \tag{2.1.14}$$

方程(2.1.13)与1.4.3节环中粒子体系相同，它的解可以直接得到。对(2.1.14)式，若被 $\sin^2\theta$ 除，重新移项整理可得：

$$\frac{1}{R}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)+\frac{8\pi^2 mr^2}{h^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)=\frac{m_l^2}{\sin^2\theta}-\frac{1}{\Theta\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta}{\partial\theta}\right) \tag{2.1.15}$$

方程(2.1.15)等号左边只含 r，而右边只含 θ，它和前面情况相似，等号左、右两边都应等于一个常数，令常数为 β，则得：

$$\frac{m_l^2\Theta}{\sin^2\theta}-\frac{1}{\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)-\beta\Theta=0 \tag{2.1.16}$$

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)-\frac{\beta}{r^2}R+\frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)R=0 \tag{2.1.17}$$

将上述结果归纳起来，方程(2.1.12)包含3个变数，它可以因数分解为(2.1.13)、(2.1.16)和(2.1.17)三个只含一个变数的方程。

2.1.2 氢原子轨道的角度部分

如前所述，Φ 方程[即(2.1.13)式]的解为：

$$\Phi_{m_l}=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp[im_l\phi],\quad m_l=0,\pm1,\pm2,\cdots \tag{2.1.18}$$

Φ_{m_l} 函数应满足正交归一条件，即：

$$\int_0^{2\pi}\Phi_{m_l}^*\cdot\Phi_{m'_l}d\phi=\delta_{m_l,m'_l} \tag{2.1.19}$$

Θ 方程[即(2.1.16)式]的解较为复杂，这里不讨论详细解法，只列出其结果。需要指出：为了满足 Θ 方程的品优条件，方程(2.1.16)和(2.1.17)式中的"分离常数"β 必须具有确定的取值：

$$\beta=l(l+1),\quad l=0,1,2,3,\cdots \tag{2.1.20}$$

在方程(2.1.16)中同时包含常数 m_l 和 l，所以 Θ 函数和 m_l 及 l 有关：

$$\Theta_{l,m_l}=\left[\frac{(2l+1)(l-|m_l|)!}{2(l+|m_l|)!}\right]^{\frac{1}{2}}P_l^{|m_l|}(\cos\theta) \tag{2.1.21}$$

式中 $P_l^{|m_l|}(\cos\theta)$ 是 l 级，$|m_l|$ 次方的联属 Legendre 函数，而平方根中常数组成总的符合正交

归一的常数，这就要求：

$$|m_l| \leqslant l \tag{2.1.22}$$

或者：

$$m_l = -l, -l+1, \cdots, l \tag{2.1.23}$$

可见 m_l 可取 $2l+1$ 个数值。Θ_{l,m_l} 函数需要满足下面的正交归一条件：

$$\int_0^\pi \Theta^*_{l,m_l} \cdot \Theta_{l',m'_l} \sin\theta \mathrm{d}\theta = \delta_{l,l'} \cdot \delta_{m_l,m'_l} \tag{2.1.24}$$

函数 Θ_{l,m_l} 和 Φ_{m_l} 包含有关角度的变数 θ 和 ϕ，它决定了电子波函数的角度特征。总的波函数 $\psi(r,\theta,\phi)$ 中的这两部分，在处理原子成键的方向时将是首先要考虑。通常将这两部分合并在一起，将 $\Theta_{l,m_l}\Phi_{m_l}$ 组成波函数的角度部分称为球谐函数 $Y_{l,ml}$：

$$Y_{l,ml}(\theta,\phi) = \Theta_{l,m_l}(\theta)\Phi_{m_l}(\phi) \tag{2.1.25}$$

球谐函数 Y_{l,m_l} 遵循正交归一条件：

$$\int_0^{2\pi}\int_0^\pi Y^*_{l,m_l} \cdot Y_{l',m'_l} \sin\theta \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\phi = \delta_{l,l'}\delta_{m_l,m'_l} \tag{2.1.26}$$

通常根据球谐函数或原子轨道的 l 值用小写字母标记：

$$l = 0,1,2,3,4,\cdots$$

$$\text{标记}: s,p,d,f,g,\cdots \tag{2.1.27}$$

表 2.1.1 列出 $l \leqslant 3$ 的球谐函数。

表 2.1.1 $l \leqslant 3$ 的球谐函数 Y_{l,m_l}

$Y_{0,0}=\dfrac{1}{\sqrt{4\pi}}$	$Y_{3,3}=\sqrt{\dfrac{35}{64\pi}}\sin^3\theta\exp[i3\phi]$
$Y_{1,1}=\sqrt{\dfrac{3}{8\pi}}\sin\theta\exp[i\phi]$	$Y_{3,2}=\sqrt{\dfrac{105}{32\pi}}\sin^2\theta\cos\theta\exp[i2\phi]$
$Y_{1,0}=\sqrt{\dfrac{3}{4\pi}}\cos\theta$	$Y_{3,1}=\sqrt{\dfrac{21}{64\pi}}(5\cos^2\theta-1)\sin\theta\exp[i\phi]$
$Y_{1,-1}=\sqrt{\dfrac{3}{8\pi}}\sin\theta\exp[-i\phi]$	$Y_{3,0}=\sqrt{\dfrac{63}{16\pi}}\left(\dfrac{5}{3}\cos^3\theta-\cos\theta\right)$
$Y_{2,2}=\sqrt{\dfrac{15}{32\pi}}\sin^2\theta\exp[i2\phi]$	$Y_{3,-1}=\sqrt{\dfrac{21}{64\pi}}(5\cos^2\theta-1)\sin\theta\exp[-i\phi]$
$Y_{2,1}=\sqrt{\dfrac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta\exp[i\phi]$	$Y_{3,-2}=\sqrt{\dfrac{105}{32\pi}}\sin^2\theta\cos\theta\exp[-i2\phi]$
$Y_{2,0}=\sqrt{\dfrac{5}{16\pi}}(3\cos^2\theta-1)$	$Y_{3,-3}=\sqrt{\dfrac{35}{64\pi}}\sin^3\theta\exp[-i3\phi]$
$Y_{2,-1}=\sqrt{\dfrac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta\exp[-i\phi]$	
$Y_{2,-2}=\sqrt{\dfrac{15}{32\pi}}\sin^2\theta\exp[-i2\phi]$	

注意，量子数 m_l 出现在指数函数部分，球谐函数是个复数函数，但它可以通过线性组合，消去虚数部分，例如：

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{1,1}+Y_{1,-1}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta(\exp[i\phi]+\exp[-i\phi])$$

$$= \frac{1}{4}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\sin\theta(\cos\phi + i\sin\phi + \cos\phi - i\sin\phi)$$

$$= \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\sin\theta\cos\phi \quad (2.1.28)$$

由于 $\sin\theta\cos\phi$ 是由 r 的 x 分量所决定[见(2.1.2)式]，所以将组合函数$\frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{1,1}+Y_{1,-1})$称为 p_x 轨道的角函数。表 2.1.2 中列出 $l\leqslant3$ 的原子轨道的角函数。

表 2.1.2　由复数球谐函数转为实函数的原子轨道角函数 $Y(l\leqslant3)$

l	记号	Y	l	记号	Y
0	s	$\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$	3	f_{z^3}	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{7}{\pi}}(5\cos^3\theta-3\cos\theta)$
1	p_z	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$		f_{xz^2}	$\frac{1}{8}\sqrt{\frac{42}{\pi}}\sin\theta(5\cos^2\theta-1)\cos\phi$
	p_x	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\cos\phi$		f_{yz^2}	$\frac{1}{8}\sqrt{\frac{42}{\pi}}\sin\theta(5\cos^2\theta-1)\sin\phi$
	p_y	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\sin\phi$		f_{xyz}	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{105}{\pi}}\sin^2\theta\cos\theta\sin2\phi$
2	d_{z^2}	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{5}{\pi}}(3\cos^2\theta-1)$		$f_{z(x^2-y^2)}$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{105}{\pi}}\sin^2\theta\cos\theta\cos2\phi$
	d_{xz}	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{\pi}}\sin2\theta\cos\phi$		$f_{x(x^2-3y^2)}$	$\frac{1}{8}\sqrt{\frac{70}{\pi}}\sin^3\theta\cos3\phi$
	d_{yz}	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{\pi}}\sin2\theta\sin\phi$		$f_{y(3x^2-y^2)}$	$\frac{1}{8}\sqrt{\frac{70}{\pi}}\sin^3\theta\sin3\phi$
	$d_{x^2-y^2}$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{\pi}}\sin^2\theta\cos2\phi$			
	d_{xy}	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{15}{\pi}}\sin^2\theta\sin2\phi$			

2.1.3　氢原子轨道的径向部分和总波函数

剩下需要解的是径向函数，方程(2.1.17)，记住这时 β 为 $l(l+1)$：

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right) - \frac{l(l+1)R}{r^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)R = 0 \quad (2.1.29)$$

这个方程的解的形式为：

$$R_{n,l} = \left[\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3\frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}\right]^{\frac{1}{2}}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right)^l L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right)\exp\left[-\frac{Zr}{na_0}\right]$$

$$n = 1,2,3,\cdots \quad (2.1.30)$$

式中，　$a_0=\frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2}=52.9\,\mathrm{pm}$(Bohr 半径)　(2.1.31)

$L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{na_0}\right)$为联属 Laguerre 多项式。

主量子数 n 是解方程(2.1.17)时得到。从 $R_{n,l}$的归一化常数可得：

$$n \geqslant l + 1 \quad (2.1.32)$$

或者：

$$l = 0,1,2,\cdots,n-1\ (\text{总数为 } n \text{ 个}) \tag{2.1.33}$$

E 只出现在径向方程，(2.1.29)式，它和 n 及 l 有关，而和 m_l 无关。但实际上只是和 n 有关。

单电子原子的径向函数($n\leqslant3$)列于表 2.1.3 中，径向函数 $R_{n,l}$ 满足正交归一关系：

$$\int_0^{\infty} R_{n,l}\cdot R_{n',l'}r^2\mathrm{d}r = \delta_{n,n'}\delta_{l,l'} \tag{2.1.34}$$

表 2.1.3 单电子原子的径向函数($n\leqslant3$)

$R_{1,0}=\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\cdot 2\exp\left[-\frac{Zr}{a_0}\right]$
$R_{2,0}=\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\cdot\left(2-\frac{Zr}{a_0}\right)\exp\left[-\frac{Zr}{2a_0}\right]$
$R_{2,1}=\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\cdot\left(\frac{Zr}{\sqrt{3}\,a_0}\right)\exp\left[-\frac{Zr}{2a_0}\right]$
$R_{3,0}=\left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\cdot\left[2-\frac{4Zr}{3a_0}+\frac{4}{27}\left(\frac{Zr}{3a_0}\right)^2\right]\exp\left[-\frac{Zr}{3a_0}\right]$
$R_{3,1}=\left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\cdot\frac{2\sqrt{2}}{9}\left(\frac{2Zr}{a_0}-\frac{Z^2r^2}{3a_0^2}\right)\exp\left[-\frac{Zr}{3a_0}\right]$
$R_{3,2}=\left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\cdot\frac{4}{27\sqrt{10}}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2\exp\left[-\frac{Zr}{3a_0}\right]$

前面 6 个径向函数 R 对 r 的图形示于图 2.1.2 中。函数的平方 $|R_{n,l}|^2$ 和几率密度函数有关，将在后面予以讨论。

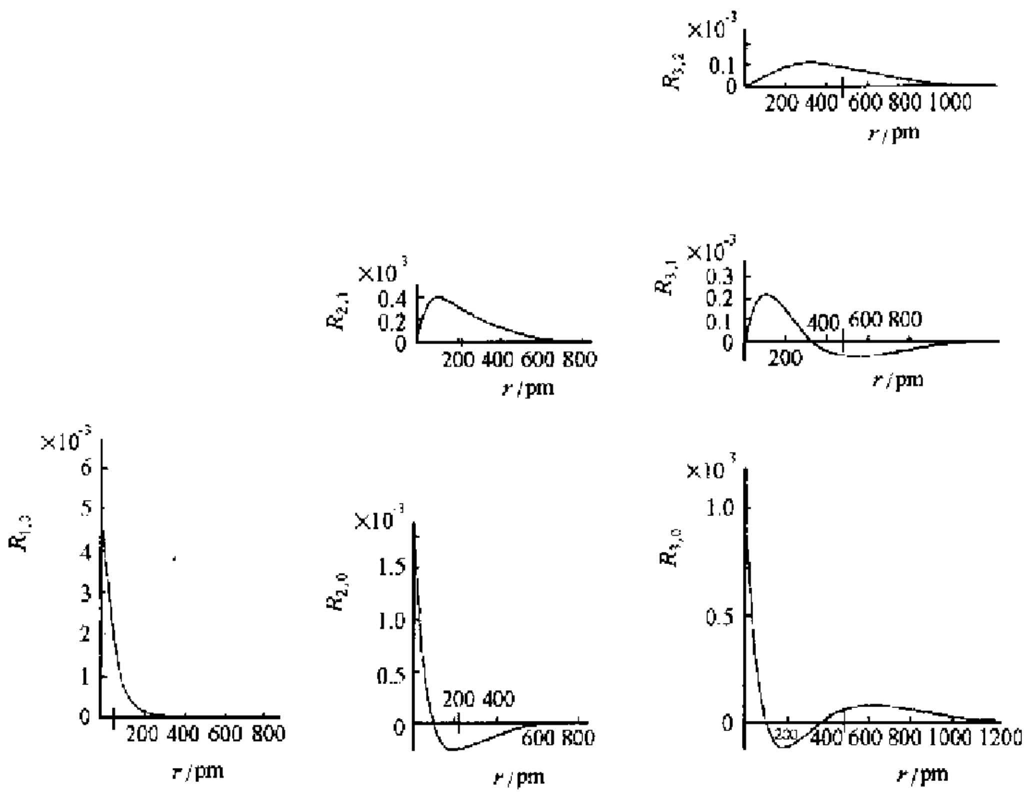


图 2.1.2 径向函数 $R_{n,l}$ 对 r 的图形

总的波函数 $\psi(r,\theta,\phi)$是表 2.1.2 的角度函数 Y 和表 2.1.3 的径向函数 R 的简单乘积，ψ 函数的形式列表表 2.1.4 中。

表 2.1.4　单电子原子的总波函数 $\psi(r,\theta,\phi)$（实数形式，$n\leqslant 3$，Z 为核电荷，a_0 为 Bohr 半径）

n	l	m_l	记号	$\psi(r,\theta,\phi)^*$
1	0	0	$1s$	$N_1\exp[-\sigma]$
2	0	0	$2s$	$N_2(2-\sigma)\exp[-\sigma/2]$
2	1	0	$2p_z$	$N_2\sigma\exp[-\sigma/2]\cos\theta$
2	1	±1	$2p_x$	$N_2\sigma\exp[-\sigma/2]\sin\theta\cos\phi$
			$2p_y$	$N_2\sigma\exp[-\sigma/2]\sin\theta\sin\phi$
3	0	0	$3s$	$N_3\frac{1}{\sqrt{3}}(27-18\sigma+2\sigma^2)\exp[-\sigma/3]$
3	1	0	$3p_z$	$N_3\sqrt{2}(6-\sigma)\sigma\exp[-\sigma/3]\cos\theta$
3	1	$+1$	$3p_x$	$N_3\sqrt{2}(6-\sigma)\sigma\exp[-\sigma/3]\sin\theta\cos\phi$
			$3p_y$	$N_3\sqrt{2}(6-\sigma)\sigma\exp[-\sigma/3]\sin\theta\sin\phi$
3	2	0	$3d_{z^2}$	$N_3\frac{1}{\sqrt{6}}\sigma^2\exp[-\sigma/3](3\cos^2\theta-1)$
3	2	±1	$3d_{xz}$	$N_3\sqrt{2}\sigma^2\exp[-\sigma/3]\sin\theta\cos\theta\cos\phi$
			$3d_{yz}$	$N_3\sqrt{2}\sigma^2\exp[-\sigma/3]\sin\theta\cos\theta\sin\phi$
3	2	±2	$3d_{x^2-y^2}$	$N_3\frac{1}{\sqrt{2}}\sigma^2\exp[-\sigma/3]\sin^2\theta\cos2\phi$
			$3d_{xy}$	$N_3\frac{1}{\sqrt{2}}\sigma^2\exp[-\sigma/3]\sin^2\theta\sin2\phi$

$^*\sigma=\frac{Zr}{a_0}$，　$N_1=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}$，　$N_2=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}$，　$N_3=\frac{1}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}$

氢原子波函数是三部分函数的乘积：

$$\psi_{n,l,m_l}(r,\theta,\phi)=R_{n,l}(r)\cdot\Theta_{l,m_l}(\theta)\cdot\Phi_{m_l}(\phi) \qquad (2.1.35)$$

其中每一部分都归一化。对任意一个轨道，在空间(r,θ,ϕ)点微体积元 $\mathrm{d}\tau=r^2\mathrm{d}r\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi$ 中发现电子的几率为：

$$|\psi_{n,l,m_l}(r,\theta,\phi)|^2r^2\mathrm{d}r\sin\theta\mathrm{d}\theta\mathrm{d}\phi$$

如果对它的全部 θ 和 ϕ 的可能值进行积分，得：

$$\int_0^{\pi}|\Theta_{l,m_l}|^2\sin\theta\mathrm{d}\theta\cdot\int_0^{2\pi}|\Phi_{m_l}|^2\mathrm{d}\phi\cdot|R_{n,l}|^2r^2\mathrm{d}r=r^2R_{n,l}^2\mathrm{d}r\equiv D_{n,l}\mathrm{d}r \qquad (2.1.36)$$

它代表发现电子在离核 r 到 $r+\mathrm{d}r$ 区间各个方向上的总几率。式(2.1.36)中 $D_{n,l}$函数称为径向几率分布函数，有一些教科书中错误地定义为 $4\pi r^2R_{n,l}^2$或 $4\pi r^2|\psi_{n,l,m_l}|^2$。图 2.1.3 画出氢原子前面几个轨道的 $D_{n,l}$函数对 r 的图形。在每一曲线中，极大值代表电子出现最大可能的核和电子的距离，所以它很有价值。每条曲线的极大值和极小值的位置为：

$1s$：极大值在 52.9 pm($1a_0$)；

$2s$：极大值在 277.2 和 40.2 pm，极小值在 105.8 pm($2a_0$)；

$2p$：极大值在 211.6 pm($4a_0$)；

$3s$：极大值在 38.6，222.2 和 691.4 pm，极小值在 101.0 和 374.5pm；

$3p$：极大值在 158.7($3a_0$)和 634.8 pm($12a_0$)，极小值在 317.4 pm($6a_0$)；

$3d$：极大值在 476.1 pm($9a_0$)。

在这些计算中，核电荷取值为 1。

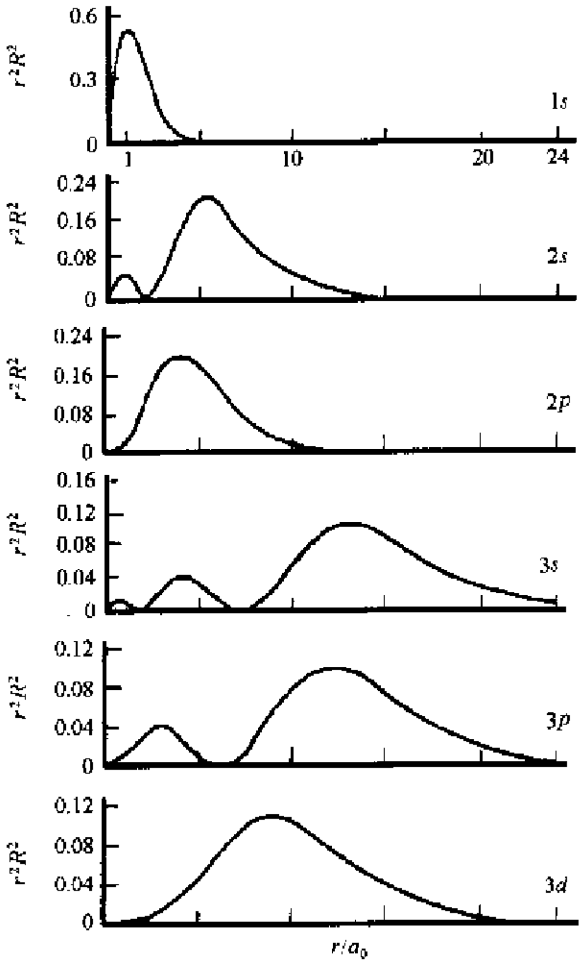


图 2.1.3　径向几率分布函数 $D(\equiv r^2R^2)$对 r 的图形

有数种方法可用以比较原子轨道的大小，兹介绍于下。为简单计，长度的单位取作 a_0/Z。

(a) Bohr 轨道

这个模型对于相同主量子数 n 的层中不同 l 值的轨道没有差别。从 Bohr 理论得：

$$r_n = \frac{n^2h^2\varepsilon_0}{\pi me^2} = n^2a_0 \tag{2.1.37}$$

所以主量子数为 1，2，3，4 的 K，L，M，N 各层的大小的比值为 1 : 4 : 9 : 16。

(b) 核-电子平均距离($\bar{r}$)

从量子力学的基本假设，可立即按下式予以计算：

$$\bar{r}_{n,l} = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty} \psi^*_{n,l,m_l} \cdot r \cdot \psi_{n,l,m_l} r^2 \mathrm{d}r \sin\theta \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\phi$$

$$= n^2\left[\frac{3}{2} - \frac{l(l+1)}{2n^2}\right] \tag{2.1.38}$$

(c) 核-电子距离的最可能值(r_{max})

这个数值可从 $D_{n,l}(r)$函数的极大值化得到,或由 $dD_{n,l}(r)/dr=0$ 推算出来。计算的结果已于上面给出。对于极大值超过一个的轨道,r_{max}取最外层极大值最大的距离。

按上述三种方法,对 $n\leqslant3$ 的轨道的计算结果列于表 2.1.5 中。

表 2.1.5 用不同方法计算原子轨道的相对大小(长度单位为 a_0/Z)

轨道	Bohr 模型	$\bar{r}$	$\bar{r}$ 的比值	r_{max}
1s	1	1.5	1	1
2s	4	6	4	5.24
2p	4	5	3.33	4
3s	9	13.5	9	13.07
3p	9	12.5	8.33	12
3d	9	10.5	7	9

2.1.4 原子轨道的形状

原子轨道 ψ 是 r,θ,ϕ 等变数的函数。换言之,在空间从一个点变到另一个点 ψ 值将发生改变。为了表达出三维空间的图形,对各种原子轨道 ψ 用一系列数值相等的曲线围成的曲面来表示。图 2.1.4 示出 2s,2p 和 3d 共 9 个氢原子轨道的形状。曲面标明的"+"、"−"号,表示 ψ 数值的正负。在正负曲面的交界处,为节面所在的位置。例如 $2p_z$ 的节面处在通过原点垂直于 z 轴的平面。$3d_{x^2-y^2}$有两个节面,分别处在通过原点的 xz 平面和 yz 平面。

从各个原子轨道的图形可以了解 ψ 的等值曲面沿什么方向伸展。2s 为圆球形,各个方向都相同。$2p_x$,$2p_y$ 和 $2p_z$ 分别沿着 x 轴、y 轴和 z 轴伸展。$3d_{x^2-y^2}$沿着 x 轴和 y 轴伸展,注意 x 轴为正值,而 y 轴为负值。$3d_{z^2}$的正值沿着 z 轴伸展,而在 xy 平面上圆柱对称地分布,没有特定的伸展方向。$3d_{xy}$、$3d_{xz}$和 $3d_{yz}$则在下标标明的两个坐标轴间的平分线向外伸展。根据 p 轨道具有中心反对称、d 轨道具有中心对称的性质,可以更明确地了解 ψ 在空间的分布和伸展情况,为进一步理解在分子中原子之间由原子轨道互相叠加成键的情况奠定基础。

图 2.1.4 所示的轨道的形状说明,若已知电子占据这些轨道应怎样去寻找它。当一个电子占据 $2p_z$ 轨道,应从+z 和−z 方向去寻找。而最可能找到电子的位置是在+z 轴和−z 轴上离核 $4a_0$ 处(见图 2.1.3)。对一个在 $3p_z$ 轨道上的电子,也在同样的方向上找它,而最可能找到的地点是离核 $12a_0$ 处。

从不同原子轨道的图形,可得到下面几点结论:

a. 原子轨道随着主量子数的增加而加大。

b. 只有 s 轨道在近核处有一定密度。

c. $R_{n,l}(r)$的节点数目为 n-l-1。

d. 具有相同 n 值的轨道,l 较小者靠近核的密度较大,但它的主要极大值点却较远。

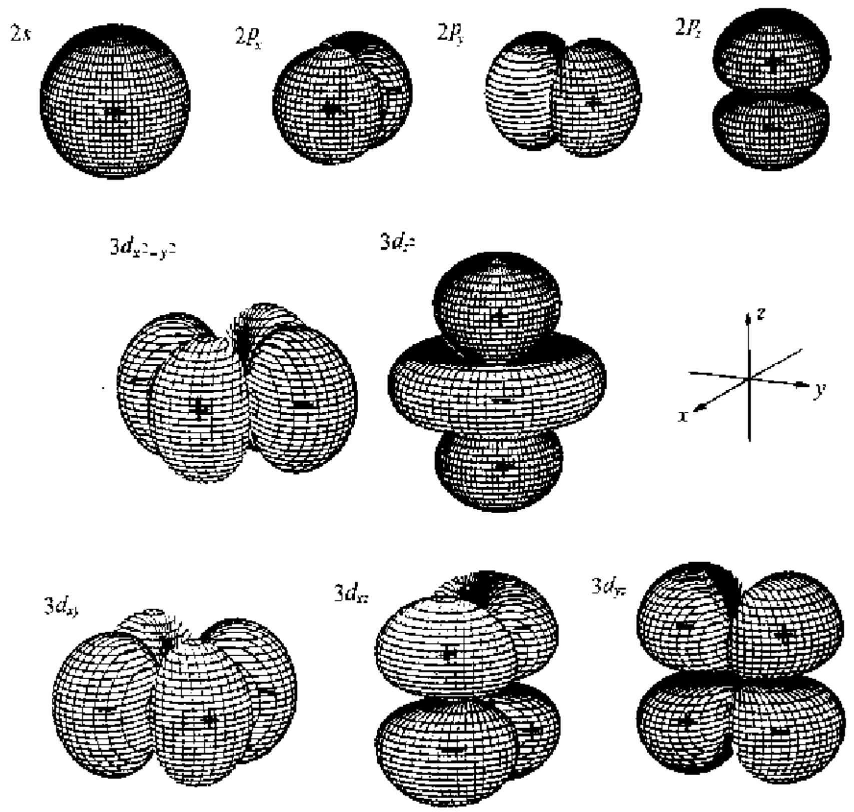


图 2.1.4 原子轨道的形状

2.1.5 氢原子的能级

涉及能量 E 的(2.1.29)式中并不包含 m_l,所以 s 轨道是非简并的,p 轨道是三重简并,d 轨道五重简并,f 轨道七重简并。但对单电子原子 E 同样和 l 无关。

$$E_n = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}\frac{Z^2}{n^2} = -\frac{e^2}{8\pi\varepsilon_0 a_0}\frac{Z^2}{n^2} = -13.6\left(\frac{Z^2}{n^2}\right)\text{eV} \qquad (2.1.39)$$

所以对氢原子(也只对单电子原子)的能级为:$E_{1s}<E_{2s}=E_{2p}<E_{3s}=E_{3p}=E_{3d}<E_{4s}=E_{4p}=E_{4d}=E_{4f}\cdots$。

总之,每个氢原子轨道由 3 个量子数描述,每个量子数都和轨道的一些性质相关:

a. 主量子数 n:$n=1,2,3\cdots$,唯一地决定轨道的能量,也大体上决定了轨道的大小。

b. 角量子数 l:$l=0,1,2,\cdots,n-1$,决定轨道的形状。

c. 磁量子数 m_l:$m_l=-l,-l+1,\cdots,l$,决定轨道的定向。

对比 Bohr 原子结构模型和波动力学模型两者所得的结果可得:

a. 两种理论都有着相同的能量表达式。

b. 波函数能解释其他一些原子的性质,如光谱线的强度等。

c. 从解 Schrödinger 方程,量子数通过边界条件自然地出现,但在 Bohr 模型中它们是人为规定的。

d. 在 Bohr 理论中,电子占据像行星绕太阳的轨道;在波动力学模型中,电子占据离域轨道,实验证明支持 Schrödinger 方程所得的图像。

2.2 氦原子和 Pauli 不相容原理

在着手处理这个问题前，先引进“原子单位”(atomic unit, au)，其定义列于表 2.2.1 中。

表 2.2.1 原子单位(au)

长度	$1\text{au}=a_0=5.29177\times10^{-11}\text{m}$ (Bohr 半径)
质量	$1\text{au}=m_e=9.109382\times10^{-31}\text{kg}$ (电子静质量)
电荷	$1\text{au}=\lvert e\rvert=1.6021764\times10^{-19}\text{C}$ (电子电荷)
能量	$1\text{au}=\dfrac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 a_0}=27.2114\text{eV}$ (二个电子相距 a_0 的势能)
角动量	$1\text{au}=\dfrac{h}{2\pi}(\equiv\hbar)=1.05457\times10^{-34}\text{J}\cdot\text{S}$
其他	$4\pi\varepsilon_0=1$

量子力学处理问题时，总是试图解 Schrödinger 方程：

$$H\psi = E\psi \tag{2.2.1}$$

得到波函数 ψ 和能量 E。但是精确地解 Schrödinger 方程往往不能实现，而采用近似的方法，其中一种方法是按粗略的模型得到 ψ'，当作(2.2.1)式方程的近似解，再以它按下式得到近似的能量 E'：

$$E' = \frac{\int \psi'^* H\psi' \mathrm{d}\tau}{\int \psi'^* \psi' \mathrm{d}\tau} \tag{2.2.2}$$

2.2.1 氦原子：基态

氦原子的坐标系示于图 2.2.1 中，其势能函数若以原子单位表示为：

$$V = -\frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \tag{2.2.3}$$

它的 Schrödinger 方程为：

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}\right]\psi = E\psi \tag{2.2.4}$$

式中 $\psi=\psi(r_1,\theta_1,\phi_1,r_2,\theta_2,\phi_2)=\psi(1,2)$。注意，$\nabla_1^2$ 和 ∇_2^2 分别影响到电子 1 和电子 2 的坐标。方程(2.2.4)不能再用变数分离法求解，而可按下面方法处理，求其近似解。首先作为非常粗略的一种近似，略去(2.2.3)式或(2.2.4)式中的电子间的相互作用项，则(2.2.4)式就变为：

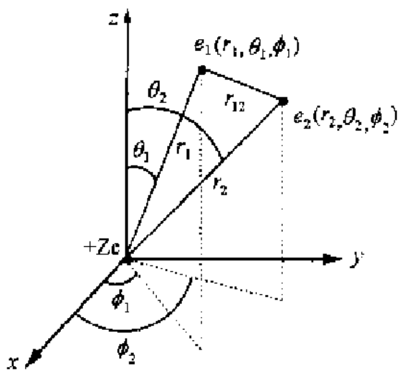


图 2.2.1 He 原子的坐标

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1}\right]\psi(1,2) + \left[-\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_2}\right]\psi(1,2) = E\psi(1,2) \tag{2.2.5}$$

如果将 $\psi(1,2)$ 中的变数加以分离：

$$\psi(1,2) = \psi_1(1)\psi_2(2) \tag{2.2.6}$$

并将其代入(2.2.5)式则得：

$$\psi_2(2)\left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2-\frac{Z}{r_1}\right]\psi_1(1)+\psi_1(1)\left[-\frac{1}{2}\nabla_2^2-\frac{Z}{r_2}\right]\psi_2(2)=E\psi_1(1)\psi_2(2) \quad (2.2.7)$$

将(2.2.7)式等式左右两边均被 $\psi_1(1)\cdot\psi_2(2)$除，则得：

$$\frac{\left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2-\frac{Z}{r_1}\right]\psi_1(1)}{\psi_1(1)}+\frac{\left[-\frac{1}{2}\nabla_2^2-\frac{Z}{r_2}\right]\psi_2(2)}{\psi_2(2)}=E \quad (2.2.8)$$

很明显，(2.2.8)式左边的两项都应等于一个常数，分别称这常数为 E_a 和 E_b，还令：

$$E_a+E_b=E \quad (2.2.9)$$

这样，简化的 Schrödinger 方程，可分成两个相似的方程，每一个都只包含 1 个电子的坐标：

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2-\frac{Z}{r_1}\right]\psi_1(1)=E_a\psi_1(1) \quad (2.2.10)$$

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_2^2-\frac{Z}{r_2}\right]\psi_2(2)=E_b\psi_2(2) \quad (2.2.11)$$

方程(2.2.10)和(2.2.11)与氢原子的 Schrödinger 方程(2.1.9)式相同，差别仅在于这里 $Z=2$，仿照解氢原子的方法，可得基态波函数和能量(以原子单位)为：

$$\psi_1(1)=\psi_{1s}(1)=\frac{1}{\sqrt{\pi}}Z^{\frac{3}{2}}\exp[-Zr_1] \quad (2.2.12)$$

$$\psi_2(2)=\psi_{1s}(2)=\frac{1}{\sqrt{\pi}}Z^{\frac{3}{2}}\exp[-Zr_2] \quad (2.2.13)$$

由此得：

$$\psi(1,2)=\left(\frac{1}{\sqrt{\pi}}Z^{\frac{3}{2}}\exp[-Zr_1]\right)\left(\frac{1}{\sqrt{\pi}}Z^{\frac{3}{2}}\exp[-Zr_2]\right) \quad (2.2.14)$$

$$E_a=E_b=E_{1s}=-\frac{1}{2}Z^2 \quad (2.2.15)$$

$$E=E_a+E_b=-Z^2\mathrm{au}=-108.8\,\mathrm{eV} \quad (2.2.16)$$

实验测定的能量为－79.0eV。

为了改进这个结果，需要了解在(2.2.14)的解中，由于略去电子间的相互作用而引起的误差。从(2.2.12)到(2.2.14)式中给出的 $\psi_1(1)$，$\psi_2(2)$和 $\psi(1,2)$可以看出在这种近似解中，每个电子都“看到”＋2 的核电荷，而从图 2.2.2 更真实的图像说明，每个电子只能“看到”一个介于 1 和 2 之间的“有效核电荷”(Z_{eff})

$$1<Z_{eff}<2 \quad (2.2.17)$$

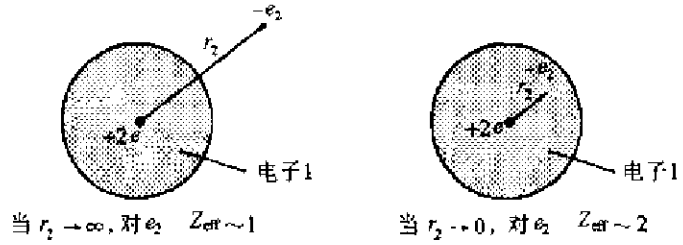


图 2.2.2 在氦原子中，电子“看到”的核电荷被另一个电子屏蔽的情况

考虑到这种情况，方程(2.2.12)和(2.2.13)中的 $\psi_1(1)$和 $\psi_2(2)$变为：

$$\psi_1(1) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} Z_{eff}^{\frac{3}{2}} \exp[-Z_{eff} r_1] \tag{2.2.18}$$

$$\psi_2(2) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} Z_{eff}^{\frac{3}{2}} \exp[-Z_{eff} r_2] \tag{2.2.19}$$

同样，$\psi(1,2)=\psi_1(1)\psi_2(2)$。

为了求得按照(2.2.18)、(2.2.19)和(2.2.6)式所给的试用波函数对应的能量，利用方程(2.2.2)得：

$$E = E(Z_{eff}) = \frac{\iint \psi(1,2)\left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}\right]\psi(1,2)\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\tau_2}{\iint |\psi(1,2)|^2 \mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\tau_2} \tag{2.2.20}$$

可见，E 依赖于 Z_{eff}，除了积分中包含$\frac{1}{r_{12}}$项之外，计算 E 不算太困难。跳过数学处理的细节，直接给出结果如下：

$$E = \left(Z_{eff}^2 - 2ZZ_{eff} + \frac{5Z_{eff}}{8}\right)\mathrm{au} \tag{2.2.21}$$

为了优选 Z_{eff}的最佳值，改变 Z_{eff}值使 E 达到最小：

$$\frac{dE}{dZ_{eff}} = 2Z_{eff} - 2Z + \frac{5}{8} = 0 \tag{2.2.22}$$

移项，得：

$$Z_{eff} = Z - \frac{5}{16} \tag{2.2.23}$$

对于氦原子 $Z=2$ 的特殊情况，可得：

$$Z_{eff} = \frac{27}{16} = 1.6875 \tag{2.2.24}$$

这数值符合(2.2.17)式所给的范围，将(2.2.23)式代入(2.2.21)式，得：

$$E_{min} = -Z_{eff}^2(\mathrm{au}) = -\left(Z - \frac{5}{16}\right)^2 \mathrm{au} \tag{2.2.25}$$

对氦原子，$Z=2$：

$$E_{min} = -(1.6875)^2\mathrm{au} = -2.85\mathrm{au} = -77.5\,\mathrm{eV} \tag{2.2.26}$$

和 He 的能量的实验值-79.0eV 对比，经过上述简单的处理，就已得到非常合理的结果。但其差别尚有 1.5eV，若要进一步接近，则需要对尝试函数作出一些改进。其中一个改进方法为变分法，它由下列步骤组成：

a. 建立起带有一个或多个参数的函数 $\psi(\alpha_1,\alpha_2,\cdots)$。

b. 计算 $E(\alpha_1,\alpha_2,\cdots)=\frac{\int \psi^* \hat{H}\psi \mathrm{d}\tau}{\int \psi^* \psi \mathrm{d}\tau}$

c. 利用求最低能量的方法：

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha_1} = \frac{\partial E}{\partial \alpha_2} = \cdots = 0$$

得到 $\alpha_1,\alpha_2,\cdots$等的最佳值。

在 1959 年,C. L. Pekeris 对氦原子利用一个带有 1078 个参数的波函数,经过优化,所得的能量和实验测定值完全一样。

2.2.2 行列式型波函数和 Pauli 不相容原理

在处理氦原子时,每个电子都占据 1s 轨道,因此由(2.2.18)、(2.2.19)和(2.2.6)式所给的波函数可简单地写为:

$$\psi_{He}(1,2) = 1s(1)1s(2) \tag{2.2.27}$$

但不能按同样的方式来处理两个以上的电子,例如对 Li 原子,不能写成:

$$\psi_{Li}(1,2,3) = 1s(1)1s(2)1s(3) \tag{2.2.28}$$

因为按 pauli 不相容原理,不能把 Li 原子的电子组态写成$(1s)^3$。Pauli 原理说:在原子或分子中,任何两个电子不能有同一组量子数。

对于原子体系,每个电子由 4 个量子数规定:n,l,m_l 和 m_s。实际上,对电子还有第 5 个量子数 s,每个电子的 s 值都是$\frac{1}{2}$。量子数 m_s 可以是$\frac{1}{2}$或是$-\frac{1}{2}$,它分别对应于自旋函数 α(自旋向上)和 β(自旋向下),自旋函数 α 和 β 形成正交归一的函数组:

$$\int\alpha\alpha\mathrm{d}\gamma = \int\beta\beta\mathrm{d}\gamma = 1 \tag{2.2.29}$$

$$\int\alpha\beta\mathrm{d}\gamma = 0 \tag{2.2.30}$$

式中 γ 称为自旋变数。将自旋函数加到(2.2.27)的空间波函数上,得到 He 原子的总波函数:

$$\psi_a(1,2) = 1s\alpha(1)1s\beta(2) \tag{2.1.31}$$

但这个 ψ_a 含有电子可以分辨的意义:即电子 1 的自旋向上,电子 2 的自旋向下。同样地 He 原子的另一总波函数为:

$$\psi_b(1,2) = 1s\alpha(2)1s\beta(1) \tag{2.2.32}$$

有两种组合的方法使两个电子不可分辨:

(a) $$\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(1,2) + \psi_b(1,2)] = \frac{1}{\sqrt{2}}[1s\alpha(1)1s\beta(2) + 1s\alpha(2)1s\beta(1)] \tag{2.2.33}$$

这个函数对于交换两个电子是一个对称的波函数。

(b) $$\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(1,2) - \psi_b(1,2)] = \frac{1}{\sqrt{2}}[1s\alpha(1)1s\beta(2) - 1s\alpha(2)1s\beta(1)] \tag{2.2.34}$$

这个函数对于两个电子的交换是反对称的。在(2.2.33)和(2.2.34)式中的 $1/\sqrt{2}$ 因子是来自归一化常数。

Pauli 原理的另一说法是:电子波函数对于两个电子的交换必须是反对称的。所以 He 原子的波函数只能采用(2.2.34)式,即:

$$\begin{aligned}\psi(1,2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}[1s\alpha(1)1s\beta(2) - 1s\alpha(2)1s\beta(1)] \\ &= 1s(1)1s(2)\left\{\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]\right\} \\ &= (\text{对称的空间部分}) \times (\text{反对称的自旋部分})\end{aligned} \tag{2.2.35}$$

在前面处理 He 原子时，只用空间部分函数 1s(1)1s(2)来计算能量，而忽略自旋部分。这是正确的，因为能量和自旋无关。

在(2.2.35)式中，He 原子波函数可因子分解为空间(或轨道)部分和自旋部分。需要注意只对 2 电子体系这种因子分解才有可能。方程(2.2.35)中 He 的 $\psi(1,2)$也还可以写成另一种形式：

$$\psi(1,2)=\frac{1}{\sqrt{2}}[1s\alpha(1)1s\beta(2)-1s\alpha(2)1s\beta(1)]$$

$$=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}1s\alpha(1) & 1s\beta(1)\\ 1s\alpha(2) & 1s\beta(2)\end{vmatrix} \qquad (2.2.36)$$

这称为 Slater 行列式，以纪念美国物理学家 J. C. Slater。因为一个行列式在交换任意两列或两行时都要改变它的符号。任何一个波函数写成行列式的形式也就代表当电子交换时必须是反对称。所以将(2.2.36)式的行列式函数中的两行进行交换，则得：

$$\psi(2,1)=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}1s\alpha(2) & 1s\beta(2)\\ 1s\alpha(1) & 1s\beta(1)\end{vmatrix}$$

$$=\frac{1}{\sqrt{2}}[1s\alpha(2)1s\beta(1)-1s\alpha(1)1s\beta(2)]=-\psi(1,2) \qquad (2.2.37)$$

同样，这样的反对称波函数就自动满足 Pauli 不相容原理。例如，如果 He 原子的两个处于 1s 轨道的波函数都具有相同的自旋向上状态时：

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}1s\alpha(1) & 1s\alpha(1)\\ 1s\alpha(2) & 1s\alpha(2)\end{vmatrix}=\frac{1}{\sqrt{2}}[1s\alpha(1)1s\alpha(2)-1s\alpha(1)1s\alpha(2)]=0 \qquad (2.2.38)$$

任意一个具有相同的两行或两列的行列式的函数，总是互相消去而恒等于 0。换句话说，一个体系中两个 1s 轨道上的电子具有相同的 α 自旋态是不可能存在的。因此，如上述，Pauli 不相容原理可用另一种语言表述："对一个具有 2 个或多个电子体系的波函数，在其中任意两个电子的标号互相交换，必须是反对称的。"

现在再看 Li 原子，显然 3 个电子不可能同时都处于 1s 轨道，而应当是 2 个电子处于 1s 轨道，它们的自旋方向相反，另一个电子处于 2s 轨道，自旋可以是 α，也可以是 β。Li 原子基态的波函数的行列式可写成如下：

$$\psi(1,2,3)=\frac{1}{\sqrt{6}}\begin{vmatrix}1s\alpha(1) & 1s\beta(1) & 2s\alpha(1)\\ 1s\alpha(2) & 1s\beta(2) & 2s\alpha(2)\\ 1s\alpha(3) & 1s\beta(3) & 2s\alpha(3)\end{vmatrix} \qquad (2.2.39)$$

也可写成：

$$\psi(1,2,3)=\frac{1}{\sqrt{6}}\begin{vmatrix}1s\alpha(1) & 1s\beta(1) & 2s\beta(1)\\ 1s\alpha(2) & 1s\beta(2) & 2s\beta(2)\\ 1s\alpha(3) & 1s\beta(3) & 2s\beta(3)\end{vmatrix} \qquad (2.2.40)$$

因此 Li 原子的行列式波函数有两个，它的基态是自旋二重态。另一方面，对 He 原子则只有一个行列式波函数，即(2.2.36)式，它的基态是单重态。

另一种描述 He 和 Li 的基态电子的方法分别为 He $1s^2$，Li $1s^2 2s^1$。由此很快就可知道电子处在什么轨道以及电子自旋的相互关系，这种对电子的描述称为原子的电子组态。

2.2.3 氦原子激发态:$1s^1 2s^1$ 电子组态

当氦原子中的一个电子从 $1s$ 轨道激发到 $2s$ 轨道,电子组态变为 $1s^1 2s^1$,按照电子的不可分辨性,两个空间部分的波函数可写成:

对称的空间部分: $\frac{1}{\sqrt{2}}[1s(1)2s(2)+1s(2)2s(1)]$ (2.2.41)

不对称的空间部分: $\frac{1}{\sqrt{2}}[1s(1)2s(2)-1s(2)2s(1)]$ (2.2.42)

另一方面,对于自旋部分函数可写出四种:

对称自旋部分: $\alpha(1)\alpha(2)$ (2.2.43)

对称自旋部分: $\beta(1)\beta(2)$ (2.2.44)

对称自旋部分: $\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2)+\alpha(2)\beta(1)]$ (2.2.45)

反对称自旋部分: $\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2)-\alpha(2)\beta(1)]$ (2.2.46)

由于总的(空间×自旋)波函数必须是反对称的,四个可接受的函数可从(2.2.41)式到(2.2.46)式的表述写出来:

$$\psi_1(1,2)=\frac{1}{\sqrt{2}}[1s(1)2s(2)+1s(2)2s(1)]\cdot\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2)-\alpha(2)\beta(1)]$$

$$=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}1s\alpha(1) & 2s\beta(1)\\ 1s\alpha(2) & 2s\beta(2)\end{vmatrix}-\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}1s\beta(1) & 2s\alpha(1)\\ 1s\beta(2) & 2s\alpha(2)\end{vmatrix}\right] \tag{2.2.47}$$

$$\psi_2(1,2)=\frac{1}{\sqrt{2}}[1s(1)2s(2)-1s(2)2s(1)]\cdot\alpha(1)\alpha(2)$$

$$=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}1s\alpha(1) & 2s\alpha(1)\\ 1s\alpha(2) & 2s\alpha(2)\end{vmatrix} \tag{2.2.48}$$

$$\psi_3(1,2)=\frac{1}{\sqrt{2}}[1s(1)2s(2)-1s(2)2s(1)]\cdot\beta(1)\beta(2)$$

$$=\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}1s\beta(1) & 2s\beta(1)\\ 1s\beta(2) & 2s\beta(2)\end{vmatrix} \tag{2.2.49}$$

$$\psi_4(1,2)=\frac{1}{\sqrt{2}}[1s(1)2s(2)-1s(2)2s(1)]\cdot\frac{1}{\sqrt{2}}[\alpha(1)\beta(2)+\alpha(2)\beta(1)]$$

$$=\frac{1}{\sqrt{2}}\left[\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}1s\alpha(1) & 2s\beta(1)\\ 1s\alpha(2) & 2s\beta(2)\end{vmatrix}+\frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}1s\beta(1) & 2s\alpha(1)\\ 1s\beta(2) & 2s\alpha(2)\end{vmatrix}\right] \tag{2.2.50}$$

因为 $E=\int\psi^*\hat{H}\psi\mathrm{d}\tau$,而 $\hat{H}$ 是和自旋无关,所以可清楚看出 ψ_2,ψ_3 和 ψ_4 具有相同的能量,显现出自旋三重态,而 ψ_1 则具有不同的能量,称为自旋单重态。后面将以 $^1\psi$ 和 $^3\psi$ 分别地代表单重态[(2.2.41)式]和三重态[(2.2.42)式]中的轨道(或空间)部分:

$$^1\psi(1,2)=\frac{1}{\sqrt{2}}[1s(1)2s(2)+1s(2)2s(1)] \tag{2.2.51}$$

$$^3\psi(1,2)=\frac{1}{\sqrt{2}}[1s(1)2s(2)-1s(2)2s(1)] \tag{2.2.52}$$

为了计算单重态和三重态的能量 ^1E 和 ^3E，对 He 原子按原子单位：

$$\hat{H}=\left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2-\frac{Z}{r_1}\right)+\left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2-\frac{Z}{r_2}\right)+\frac{1}{r_{12}} \tag{2.2.53}$$

因而：

$$\begin{aligned}{}^1E&=\iint \psi^* \hat{H}^1\psi \mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\tau_2\\&=E_{1s}+E_{2s}+J+K\end{aligned} \tag{2.2.54}$$

式中，J 为库仑积分，K 为交换积分，它们的形式为：

$$J=\iint 1s(1)2s(2)\left(\frac{1}{r_{12}}\right)1s(1)2s(2)\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\tau_2=\frac{34}{81}\ \mathrm{au} \tag{2.2.55}$$

$$K=\iint 1s(1)2s(2)\left(\frac{1}{r_{12}}\right)1s(2)2s(1)\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\tau_2=\frac{32}{729}\ \mathrm{au} \tag{2.2.56}$$

在推引(2.2.54)式时，跳过了一些数学步骤，回忆对 H 原子的处理：

$$E_n=-\frac{Z^2}{2n^2}\ \mathrm{au} \tag{2.2.57}$$

对于 He 原子，$Z=2$：

$$E_{1s}=-2\,\mathrm{au} \tag{2.2.58}$$

$$E_{2s}=-\frac{1}{2}\mathrm{au} \tag{2.2.59}$$

而

$$^1E=\left(-2\frac{1}{2}+\frac{34}{81}+\frac{32}{729}\right)\ \mathrm{au} \tag{2.2.60}$$

按同样的方法可得：

$$\begin{aligned}{}^3E&=\left(-\frac{1}{2}+J-K\right)\ \mathrm{au}\\&=\left(-2\frac{1}{2}+\frac{34}{81}-\frac{32}{729}\right)\mathrm{au}<{}^1E\end{aligned} \tag{2.2.61}$$

现将 $1s^12s^1$ 组态产生的单重态和三重态的能量关系示于图 2.2.3 中。从上述的讨论以及对 He 原子 $1s^12s^1$ 组态的实例，可以看出对一个给定的组态可产生多个状态，这些状态由于电子的推斥作用有着不同的能量。

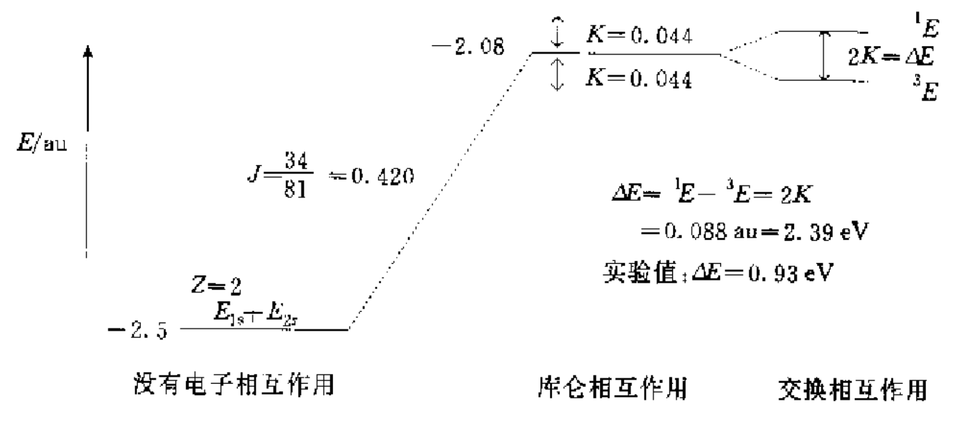


图2.3.3　He原子$1s^12s^1$组态产生的单重态和三重态的能量关系图

总结这一节可得：

(a) 对 He 原子基态 $1s^2$ 只有一种波函数，(2.2.36)式，所以 He 的基态是单重态。

(b) 对 Li 原子基态 $1s^2 2s^1$ 有两种波函数，(2.2.39)式和(2.2.40)式，因此，Li 的基态是二重态。

(c) 对 He 原子的激发态 $1s^1 2s^1$，可得两种状态：一种是单重态，另一种是三重态，后者有较低的能量。

最后说明：由(c)点可看出简单地说一个电子由 $1s^2$ 跃迁到 $1s^1 2s^1$ 还不够明确，因为这时并未详细说明跃迁的终态。为了说明电子的跃迁，需要详细标明始态和终态的情况。下面将进一步讨论这个问题。

2.3 多电子原子：电子组态和光谱项

2.3.1 多电子原子的 Schrödinger 方程及近似解

对一个含 n 个电子的原子，它的 Schrödinger 方程以原子单位表示为：

$$\left[-\frac{1}{2}\sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \frac{Z}{r_i} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}}\right]\psi(1,2,\cdots,n) = E\psi(1,2,\cdots,n) \qquad (2.3.1)$$

这个方程不能准确地解出。解这方程最常用的近似模型是自洽场方法，它首先由 D. R. Hartree 和 V. A. Fock 引进。这方法的物理图像和处理氢原子很相似：每个电子"看到"的是由核电荷及其他电子屏蔽后的有效核电荷。

图 2.3.1 示出钠原子($1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$)的径向分布函数，阴影部分表示 Na^+ ($1s^2 2s^2 2p^6$)的电子分布，它表明 Na^+ 的 K 层和 L 层是两个靠近核的分布很密的同心环，这一图像类似于 Bohr 理论中的轨道。图 2.3.1 同时示出 $3s$，$3p$ 和 $3d$ 的径向分布函数。作为一般规律，s 轨道屏蔽最少(它"看到"最大的有效核电荷)或者说它钻得最深。当 l 增加，轨道钻到近核区减少，有效核电荷下降。因此，多于 1 个电子的原子，n 相同而 l 不同的轨道是不简并的。只有氢原子(及单电子离子)n 相同而 l 不同的轨道具有相同的能量[见(2.1.39)式]：

$$E_n = -\frac{Z^2}{2n^2}\ \text{au} \qquad (2.3.2)$$

注意：只有单电子体系才有这种简并性。

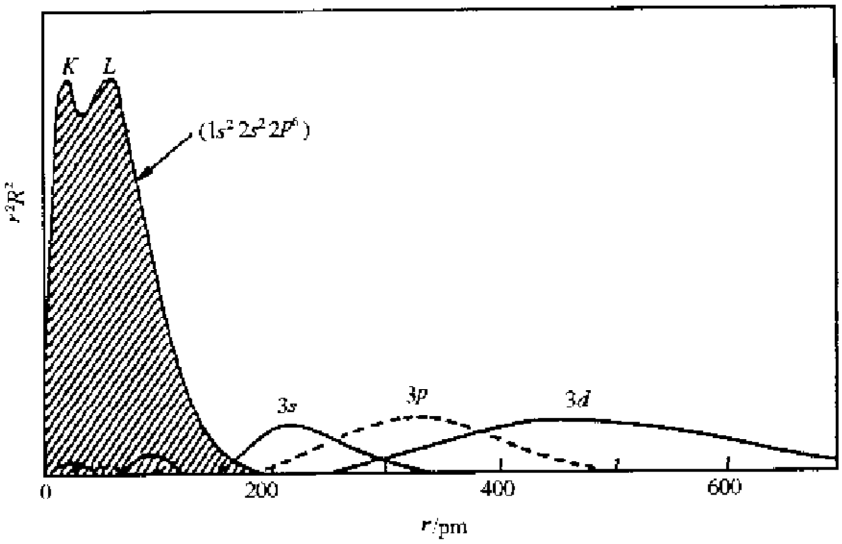


图 2.3.1 Na 原子的 $3s$，$3p$ 和 $3d$ 的径向分布函数 r^2R^2(图中阴影部分为 Na^+ 的电子分布)

多于 1 个电子的原子，每个电子（或轨道）是被下列量子数所表征：

n：基本上决定能量及其轨道大小。

l：它指明轨道的形状；也指明电子的轨道角动量为$\sqrt{l(l+1)}h/2\pi$，或$\sqrt{l(l+1)}$ au。

m_l：它指明轨道的取向；也指明电子的轨道角动量在 Z-轴的分量为 $m_l h/2\pi$ 或 $m_l$au。

s：对全部电子其值都是$\frac{1}{2}$；也指明电子自旋角动量为$\sqrt{s(s+1)}$ au，或$\sqrt{3}/2$ au。

m_s：它的值是$\frac{1}{2}$或$-\frac{1}{2}$；一个电子的自旋角动量的 Z-轴分量为 m_s au。

注意 l 加 m_l 和 s 加 m_s 形成两个等当的角动量量子数对，前一对指轨道运动，后一对指自旋运动。

2.3.2 多电子原子的基态电子组态

利用 Pauli 不相容原理，将每一个电子排入可利用的最低能级轨道上，可为周期表中前 30 个元素排出它们的电子组态如下表 2.3.1。

表 2.3.1 周期表前 30 个元素的电子组态

H	$1s$	Na	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	Sc	$[Ar]3d^1 4s^2$
He	$1s^2$	Mg	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$	Ti	$[Ar]3d^2 4s^2$
Li	$1s^2 2s^1$	Al	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$	V	$[Ar]3d^3 4s^2$
Be	$1s^2 2s^2$	Si	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$	Cr	$[Ar]3d^5 4s^1$
B	$1s^2 2s^2 2p^1$	P	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$	Mn	$[Ar]3d^5 4s^2$
C	$1s^2 2s^2 2p^2$	S	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$	Fe	$[Ar]3d^6 4s^2$
N	$1s^2 2s^2 2p^3$	Cl	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$	Co	$[Ar]3d^7 4s^2$
O	$1s^2 2s^2 2p^4$	Ar	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	Ni	$[Ar]3d^8 4s^2$
F	$1s^2 2s^2 2p^5$	K	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$	Cu	$[Ar]3d^{10} 4s^1$
Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$	Ca	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$	Zn	$[Ar]3d^{10} 4s^2$

表中 Sc 以后元素中的[Ar]表示前 18 个电子按 Ar 原子的组态。对 Sc(Z=21)：前面 18 个电子为[Ar]；第 19 号电子 $E(3d)<E(4s)$，进入 $3d$ 轨道；第 20 号电子 $E(4s)<E(3d)$进入 $4s$ 轨道；第 21 号电子 $E(4s)<E(3d)$，进入 $4s$ 轨道，所以 Sc 原子的电子组态为$[Ar]3d^1 4s^2$，而 Sc^{2+} 的电子组态为$[Ar]3d^1$。从这个例子说明一个轨道能级的高低既决定于核电荷也和体系的组态有关。

对于其他第一系列过渡元素的组态示于表中。其中有两个"反常"的排列 Cr 和 Cu，这是由于 $3d$ 轨道的半充满和全充满的超额稳定性所致。这种稳定性来源于这些组态的电子绕核球形对称地分布。例如对 p^3 组态，密度函数的角度部分正比于：

$$\begin{aligned} & |p_x|^2 + |p_y|^2 + |p_z|^2 \\ & = \text{常数} \times [(\sin\theta\cos\phi)^2 + (\sin\theta\sin\phi)^2 + \cos^2\theta] \\ & = \text{常数} \end{aligned} \qquad (2.3.3)$$

d^5 和 d^{10}组态也具有球形对称的密度。

2.3.3 电子组态和光谱项

现在从一个给定的电子组态推引出现的电子状态。这些状态有多种名称：光谱项（或状

态)，谱项符号，和 Russell-Saunders 谱项(这是为纪念光谱学家 H. N. Russell 和 F. A. Saunders)。推引状态的方案称为 Russell-Saunders 偶合或 L-S 偶合。

每一个电子状态由 3 个角动量定义：总的轨道角动量 $\boldsymbol{L}$，总的自旋角动量 $\boldsymbol{S}$，和总的角动量 $\boldsymbol{J}$。这些矢量定义为：

$$\boldsymbol{L} = \sum_i \boldsymbol{l} \tag{2.3.4}$$

$$\boldsymbol{S} = \sum_i \boldsymbol{s} \tag{2.3.5}$$

$$\boldsymbol{J} = \boldsymbol{L} + \boldsymbol{S} \tag{2.3.6}$$

在量子力学中，当把两个矢量 $\boldsymbol{A}$ 和 $\boldsymbol{B}$ 加和在一起，可产生矢量 $\boldsymbol{C}$，C 的取值可为：$A+B, A+B-1, \cdots, |A-B|$。所以从(2.3.6)式可得

$$J = L + S, L + S - 1, \cdots, |L - S| \tag{2.3.7}$$

每个状态根据 L 的数值用大写英文字母标记为：

L 值：0， 1， 2， 3， 4， 5， 6，…

状态：S P D F G H I，…

一个谱项的简明符号为

$${}^{2S+1}L_J$$

例如状态 ${}^4G_{3\frac{1}{2}}$ 就表示它的 $L=4$，$S=1\frac{1}{2}$，$J=3\frac{1}{2}$，从(2.3.7)式得知，$L=4$，$S=1\frac{1}{2}$ 时，J 可以取值为 $5\frac{1}{2}$，$4\frac{1}{2}$，$3\frac{1}{2}$，$2\frac{1}{2}$。所以 $3\frac{1}{2}$ 是允许值中的一个。谱项中左上标 $2S+1$ 称为该状态的自旋多重性。当状态的自旋多重性为 1，2，3，4，…时，该状态分别称为单重态，二重态，三重态，四重态……等。通常允许 J 值的数目和状态的自旋多重性相同，例如前面的 ${}^4G$ 中有 4 个 J 值。但是也有例外，例如 ${}^2S$ 态的 $L=0$，$S=\frac{1}{2}$，J 值只有一个为 $J=\frac{1}{2}$。

为了推引电子的状态，有时也需要用 $\boldsymbol{L}$ 和 $\boldsymbol{S}$ 的 Z 轴分量，分别称为 M_L 和 M_S：

$$M_L = \sum_i (m_l)_i = L, L-1, \cdots, -L \tag{2.3.8}$$

$$M_S = \sum_i (m_s)_i = S, S-1, \cdots, -S \tag{2.3.9}$$

同理，$\boldsymbol{J}$ 也有它的 Z 轴分量 M_J：

$$M_J = M_L + M_S = J, J-1, \cdots, -J \tag{2.3.10}$$

注意，(2.3.8)式到(2.3.10)式中的加和是数学加和，而不是矢量加和。

当在一个组态中只有一个电子，例如 H 原子的 $1s^1$，可得：

$$\boldsymbol{L} = \boldsymbol{l}_1 = 0$$

说明这是一个 S 态。同理

$$\boldsymbol{S} = \boldsymbol{s}_1 = \frac{1}{2}$$

$$2S + 1 = 2$$

所以只有 1 个谱项 ${}^2S$，允许的 J 值为 $\frac{1}{2}$。从 s^1 组态只能出现 ${}^2S_{\frac{1}{2}}$ 这样一个状态。按同样的方法可以容易地推得：

组态	状态
s^1	$^2S_{\frac{1}{2}}$
p^1	$^2P_{\frac{1}{2}}$，$^2P_{1\frac{1}{2}}$
d^1	$^2D_{1\frac{1}{2}}$，$^2D_{2\frac{1}{2}}$
f^1	$^2F_{2\frac{1}{2}}$，$^2F_{3\frac{1}{2}}$

下面讨论 s^2 组态，即 He 原子基态组态。这里的两个电子是等同的，因为它们有着相同的 n 值和 l 值。对这些体系必须牢记不相容原理，这两个电子同处一个轨道而自旋相反，常写成 $\underline{\uparrow\downarrow}$。

$$1s\ \underline{\uparrow\downarrow} \qquad M_L = \sum_i (m_l)_i \qquad M_S = \sum_i (m_s)_i$$

$$n = 1, l = 0, m_l = 0 \qquad M_L = 0 + 0 = 0 \qquad M_S = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 0$$

(M_L, M_S)的组合为(0,0)，这种组合称为微状态。这里 $M_L=0, M_S=0$，从(2.3.8)和(2.3.9)式得：$L=0, S=0$，所以 s^2 组态只有一种状态$^1S_0$。

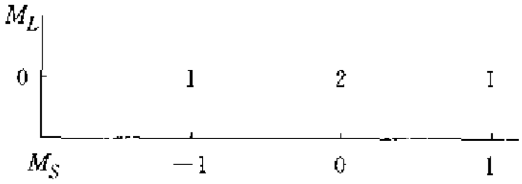
对于所有全充满的组态也得同样结果：只有一种状态 $^1S_0$。

组态	s^2	p^6	d^{10}	f^{14}
状态	$^1S_0$	$^1S_0$	$^1S_0$	$^1S_0$

对于 He 原子的激发态 $1s^1 2s^1$ 可表示为：

$n=1, l=0, m_l=0$	$n=2, l=0, m_l=0$	M_L	M_S
↑	↑	0	1
↑	↓	0	0
↓	↑	0	0
↓	↓	0	−1

由这 4 个微状态引出的(M_L, M_S)的分布为：



对于这样一个简单的分布很明显只有两个谱项从这里引出：^1S[它需要一个微状态($M_L=0, M_S=0$)]和 ^3S[它需要 3 个微状态：(0,1)，(0,0)，(0,−1)]。其实前面已经讨论过 He 原子的 $1s^1 2s^1$ 激发态有两种状态，一个是单重态，一个是三重态，三重态的能量较低。如果加上正常的 J 值，对 $ns^1 n's^1$ 组态出现两种状态：$^1S_0$ 和 $^3S_1$。

碳的组态 $1s^2 2s^2 2p^2$ 是在教科书中经常引用的例子。由于充满的亚层可得 $L=0$ 和 $S=0$，所以这里只要考虑 p^2。对于 p^2 组态有 15 种微状态，列于表 2.3.2。

表 2.3.2　p^2 的 15 种微状态

$m_l=1$	$m_l=0$	$m_l=-1$	M_L	M_S
↑↓			2	0
	↓↑		0	0
		↑↓	−2	0
↑	↑		1	1
↓	↓		1	−1
↑	↓		1	0
↓	↑		1	0
	↑	↑	−1	1
	↓	↓	−1	−1
	↑	↓	−1	0
	↓	↑	−1	0
↑		↑	0	1
↓		↓	0	−1
↑		↓	0	0
↓		↑	0	0

这 15 种微状态的分布如下：

M_L \ M_S	−1	0	1
2		1	
1	1	2	1
0	1	3	1
−1	1	2	1
−2		1	

可看出这大的分布是由下面 3 种小的分布组成：

M_L \ M_S	0
2	1
1	1
0	1
−1	1
−2	1

^1D 态分布形式

M_L \ M_S	−1	0	1
1	1	1	1
0	1	1	1
−1	1	1	1

^3P 态分布形式

M_L \ M_S	0
0	1

^1S 态分布形式

所以 p^2 组态可得 3 个谱项：^1D，^3P 和 ^1S，如果加进允许的 J 值，则有：$^1D_2$，$^3P_2$，$^3P_1$，$^3P_0$ 和 $^1S_0$。能级 $^3P_2$，$^3P_1$ 和 $^3P_0$ 差别仅在于 J 值，称为该谱项的多重性，对于轻元素，多重性间能级的差别很小，而不同谱项间能级的差别较大。

通过写出给定组态的微状态，容易看出 l^n 组态和 l^{4l+2-n}组态有着相同的状态，例如 $p^2(l=1, n=2)$和 p^4 有着相同状态。这是因为指派电子到轨道上的方式的数目和指派空穴到轨道上的方式的数目相等。因此$C(1s^22s^22p^2)$和$O(1s^22s^22p^4)$有着相同的状态。表 2.3.3 列出各等同电子组态出现的谱项符号(只列 L 和 S 值)。对于亚层中只有一个电子以及全充满亚层的组态已在前面列出。

表 2.3.3　s^n，p^n 和 d^n 组态出现的光谱项

组态	LS 谱项	组态	LS 谱项
p^1，p^5	^2P	d^3，d^7	$^2D(2)$，^2P，^2F，^2G，^2H，^4P，^4F
p^2，p^4	^1S，^1D，^3P		
p^3	^2P，^2D，^4S	d^4，d^6	$^1S(2)$，$^1D(2)$，^1F，$^1G(2)$，^1I，$^3P(2)$，^3D，$^3F(2)$，^3G，^3H，^5D
d^1，d^9	^2D	d^5	^2S，^2P，$^2D(3)$，$^2F(2)$，$^2G(2)$，^2H，^2I，^4P，^4D，^4F，^4G，^6S
d^2，d^8	^1S，^1D，^1G，^3P，^3F		

注意：每个组态中最后的那个谱项是基态谱项(见下一小节 Hund 规则的讨论)。括号中的数目指明该谱项出现次数的数目，例如对 d^3 组态有两种不同的 ^2D 谱项。

2.3.4　关于谱项的 Hund 规则

当一个组态出现多个谱项时，它们的相对能量高低次序怎样，或者至少说明哪一个能级最低是基态谱项。为了实现这个要求，兹介绍 Hund 规则，它是首先由物理学家 F. Hund 提出的

(a) 对于给定的等当电子组态出现的状态，在能量上最低的是具有最高自旋多重性的状态。

(b) 具有相同自旋多重性的状态，L 值最大者能量最低。

(c) 对于少于半充满的组态，J 值最小者能量最低(多重态称为"正常"的)；对于多于半充满的组态，J 值最大者能量最低(多重态称为"反常"的)

注意，严格地说，Hund 规则只能适用于等同电子组态来定它的基态。利用 Hund 规则可看出碳($2p^2$)和氧($2p^4$)都有着相同的 ^3P 基态谱项，但碳的基态为 $^3P_0$，而氧的基态是 $^3P_2$。图 2.3.2给出一个完整的碳的状态能级次序。

对一个 $^{2S+1}L_J$ 状态，它有$(2J+1)$重简并性，即 $M_J=J, J-1, \cdots, -J$。这个简并性将会在外加磁场到样品上然后拍它的光谱时表现出来。

总结这一节：首先对一个给定的组态不用写出全部微状态而可得到基态谱项。还用 p^2 组态为例，将两个电子排在 3 个 p 轨道，基态状态需要有最大 S 值和 L 值，按此要求排放电子应当为

m_l	1	0	-1	
	↑	↑		$M_L=1$，$M_S=1$

可得 L 和 S 的最大值均为 1：$L=1$，$S=1$。基态谱项为 ^3P。

再举两个例子：

(a) p^3

m_l	1	0	-1	
	↑	↑	↑	$M_L=0$，$M_S=1\frac{1}{2}$

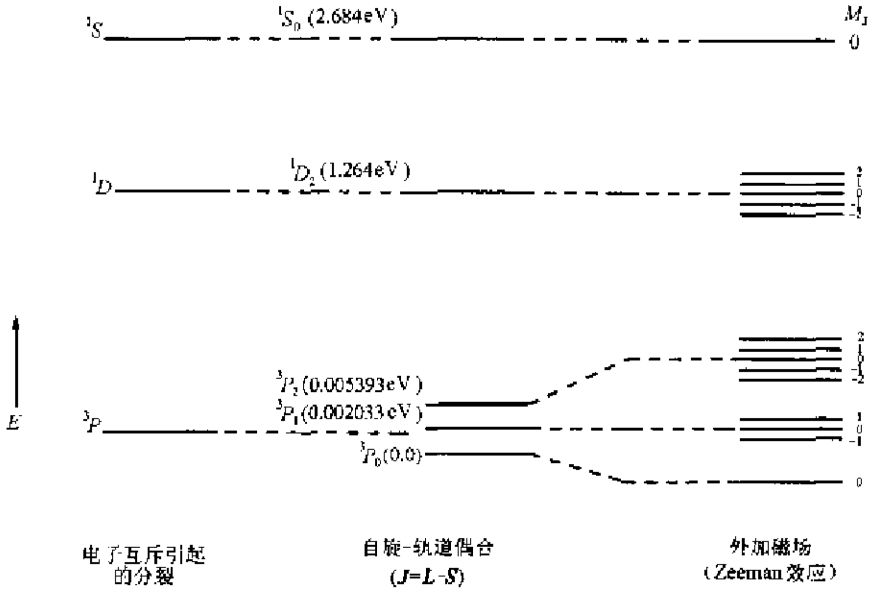


图 2.3.2 碳的基态组态光谱状态的能级次序(能量没有给出标度)

由此得 $L=0, S=1\frac{1}{2}$,基态谱项为 ^4S。

(b) d^7

m_l	2	1	0	-1	-2
	↑↓	↑↓	↑	↑	↑

$M_L=3,\ M_S=1\frac{1}{2}$

由此得 $L=3, S=1\frac{1}{2}$,基态谱项为 ^4F。

2.4 原子结构参数和元素的性质

原子中电子排布在不同的轨道上,轨道的形状、轨道能级的高低及电子的排布情况的差异使不同的原子显示出不同的电离能、电子亲合能、电负性、原子或离子的半径等性质。这些由原子结构决定的物理量的数值,称为原子结构参数,它们是理解原子性质的基础。本节的内容限于讨论直接由原子结构决定的一些原子结构参数及影响它的相对论效应。至于原子半径等内容因和原子间的化学键性质相联系,将放在后面相关章节中讨论。

2.4.1 电离能和电子亲合能

1. 电离能

一个原子的第一电离能 I_1 定义为:从气态的基态原子中移去一个电子所需的最低能量,通常用焓的改变量表示:

$$A(g) \longrightarrow A^+(g) + e^-(g), \quad \Delta H = I_1 \tag{2.4.1}$$

原子的第二电离能 I_2 则指从气态的一价正离子中移去一个电子的焓的改变量:

$$A^+(g) \longrightarrow A^{2+}(g) + e^-(g), \quad \Delta H = I_2 \tag{2.4.2}$$

以此类推。表 2.4.1 列出元素的电离能值。电离能 I_1 和 I_2 随原子序数(Z)的变化情况示于图 2.4.1 中。

表 2.4.1 元素的电离能和电子亲合能

Z	元素	I_1/MJ mol^{-1}	I_2/MJ mol^{-1}	Y/kJ · mol^{-1}	Z	元素	I_1/MJ mol^{-1}	I_2/MJ mol^{-1}	Y/kJ · mol^{-1}
1	H	1.3120		72.77	47	Ag	0.7310	2.074	125.7
2	He	2.3723	5.2504	—	48	Cd	0.8677	1.6314	—
3	Li	0.5203	7.2981	59.8	49	In	0.5583	1.8206	29
4	Be	0.8995	1.7571	—	50	Sn	0.7086	1.4118	121
5	B	0.8006	2.4270	27	51	Sb	0.8316	1.595	101
6	C	1.0864	2.3526	122.3	52	Te	0.8693	1.79	190.1
7	N	1.4023	2.8561	−7	53	I	1.0084	1.8459	295.3
8	O	1.3140	3.3882	141.0	54	Xe	1.1704	2.046	—
9	F	1.6810	3.3742	327.9	55	Cs	0.3757	2.23	45.49
10	Ne	2.0807	3.9523	—	56	Ba	0.5029	0.9653	—
11	Na	0.4958	4.5624	52.7	57	La	0.5381	1.067	50
12	Mg	0.7377	1.4507	—	58	Ce	0.528	1.047	50
13	Al	0.5776	1.8167	44	59	Pr	0.523	1.018	50
14	Si	0.7865	1.5771	133.6	60	Nd	0.530	1.034	50
15	P	1.0118	1.9032	71.7	61	Pm	0.536	1.052	50
16	S	0.9996	2.251	200.4	62	Sm	0.543	1.068	50
17	Cl	1.2511	2.297	348.8	63	Eu	0.547	1.085	50
18	Ar	1.5205	2.6658	—	64	Gd	0.592	1.17	50
19	K	0.4189	3.0514	48.36	65	Tb	0.564	1.112	50
20	Ca	0.5898	1.1454	—	66	Dy	0.572	1.126	50
21	Sc	0.631	1.235	—	67	Ho	0.581	1.139	50
22	Ti	0.658	1.310	20	68	Er	0.589	1.151	50
23	V	0.650	1.414	50	69	Tm	0.5967	1.163	50
24	Cr	0.6528	1.496	64	70	Yb	0.6034	1.175	50
25	Mn	0.7174	1.5091	—	71	Lu	0.5235	1.34	50
26	Fe	0.7594	1.561	24	72	Hf	0.654	1.44	—
27	Co	0.758	1.646	70	73	Ta	0.761		60
28	Ni	0.7367	1.7530	111	74	W	0.770		60
29	Cu	0.7455	1.9579	118.3	75	Re	0.760		15
30	Zn	0.9064	1.7333	—	76	Os	0.84		110
31	Ga	0.5788	1.979	29	77	Ir	0.88		160
32	Ge	0.7622	1.5372	120	78	Pt	0.87	1.7911	205.3
33	As	0.944	1.7978	77	79	Au	0.8901	1.98	222.7
34	Se	0.9409	2.045	194.9	80	Hg	1.0070	1.8097	—
35	Br	1.1399	2.10	324.6	81	Tl	0.5893	1.9710	30
36	Kr	1.3507	2.3503	—	82	Pb	0.7155	1.4504	110
37	Rb	0.4030	2.633	46.89	83	Bi	0.7033	1.610	110
38	Sr	0.5495	1.0643	—	84	Po	0.812		180
39	Y	0.616	1.181	0.0	85	At	—		270
40	Zr	0.660	1.267	50	86	Rn	1.0370		—
41	Nb	0.664	1.382	100	87	Fr	—		
42	Mo	0.6850	1.558	100	88	Ra	0.5094	0.9791	
43	Tc	0.702	1.472	70	89	Ac	0.49	1.17	
44	Ru	0.711	1.617	110	90	Th	0.59	1.11	
45	Rh	0.720	1.744	120	91	Ra	0.57		
46	Pd	0.805	1.875	60	92	U	0.59		

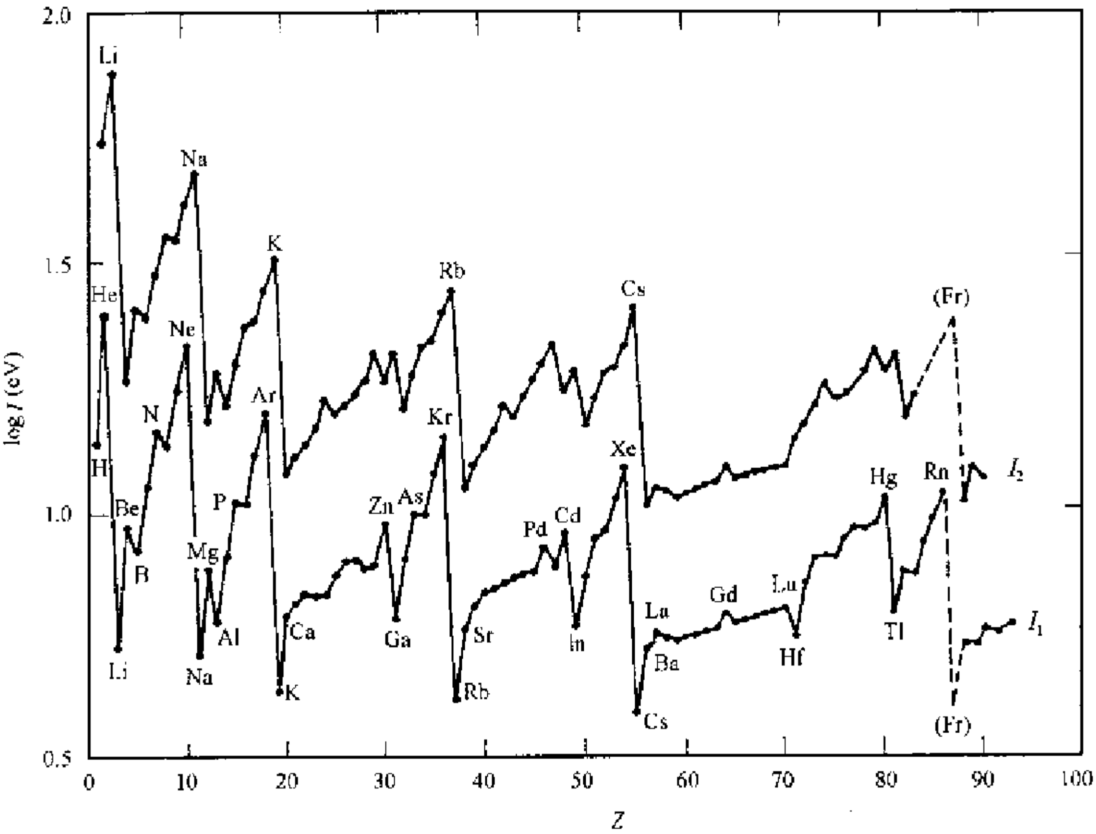


图 2.4.1 电离能(I)随原子序数(Z)的变化情况(图中 I 以 eV 为单位并取对数值,下面曲线为 $I_1\sim Z$,上面曲线为 $I_2\sim Z$)

从图 2.4.1 $I_1\sim Z$ 的整体来看:对每一族元素,电离能 I_1 随原子序数的增加而变小。对同一周期的元素,I_1 则随原子序数的增加而加大。稀有气体的 I_1 具有极大值,因为它们的满壳层结构很难移去电子。和这种情况相似,具有充满亚层电子组态的 Zn,Cd,Hg 和 Pd 等的 I_1 也是处于峰值。N、P 和 As 等具有半充满壳层结构,它们的 I_1 处在小的峰值上。

在 $I_1\sim Z$ 曲线上,碱金属处于极小值的位置,这是因为碱金属在满壳层外,只有一个结合较弱的电子;但在 $I_2\sim Z$ 曲线上,碱金属则处于极大值,这是由于电离一个电子后,其正一价离子具有满壳层结构,和稀有气体的电子组态一样,再加上体系已带一个正电荷,使它们的 I_2 值较大,处在 2.2~7.3 MJ・mol^{-1}范围。由这些数据就可以很好理解碱金属的许多化学性质。同样,对于 B、Al、Ga、In、Tl,因其 p 亚层只有一个电子,也容易电离,它们的一价正离子具有全充满的亚层结构(ns^2)。

碱土金属(Be、Mg、Ca、Sr、Ba)的 2 个价电子相对地较易电离,如图 2.4.1 所示。这些金属的 I_2 较小,在 $I_2\sim Z$ 曲线上处于最低值,因此这些金属总是以 M^{2+} 出现。相似地对 Zn、Cd、Hg 的电子组态为…$(n-1)d^{10}ns^2$,也倾向于形成 M^{2+} 离子,但它们的 I_1 和 I_2 都较高,活泼性不如碱土金属。

最后,一个元素的电离能数值并不能唯一地作为判断它的化学性质的依据,还要考虑其他因素的作用。例如,单从电离能的数值来看,Ca 容易形成 Ca^+ 而不易形成 Ca^{2+},可是化学中从未观察到 Ca^+。这是由于在晶体中 CaX_2 的点阵能远大于 CaX 的点阵能,它足够补偿 I_2 所需

的能量(～1000 kJ·mol^{-1});在溶液中,Ca^{2+}的水合能远大于Ca^{+},促使Ca^{+}变为Ca^{2+}。所以不论在溶液或固体中,碱土金属离子以M^{2+}形式存在。

2. 电子亲合能

电子亲合能(Y)是指气态的基态原子获得一个电子成为一价负离子所放出的能量:

$$A(g) + e^{-}(g) \longrightarrow A^{-}(g), \quad -\Delta H = Y \tag{2.4.3}$$

表 2.4.1 中列出各种元素的电子亲合能。因为有些元素(例如稀有气体和 Zn、Cd、Hg 等)的负离子A^{-}不稳定,它的电子亲合能未能准确测出,表中没有给出它们的具体数值。在表 2.4.1 中只列出一个元素(N)具有负值的电子亲合能。

电子亲合能的绝对值较电离能小。具有最大电子亲合能为 Cl 原子,它的数值为 348.8 kJ·mol^{-1},仍小于具有最小电离能的元素 Cs 的I_1值:375.7 kJ·mol^{-1}

在表 2.4.1 所列的数据可看出,卤素的电子亲合能最大,因为当这些原子一旦得到一个电子形成一价负离子,它就具有满壳层结构。和卤素相邻的氧族元素,电子亲合能也较大。除卤素外,金(Au)具有最高的电子亲合能值,金能和卤素一样形成 CsAu 等盐类化合物,其原因将在本节后面相对论效应中讨论。镧系元素的电子亲合能值约在 50 kJ·mol^{-1},相互间差别不大,表中一律用一个数值表示。

迄今,还没有发现已获得一个电子的A^{-},再获得一个电子成为A^{2-}的电子亲合能为正值的物种。O^{-}和S^{-}再加一个电子成为O^{2-}和S^{2-}的电子亲合能分别为－744 kJ·mol^{-1}和－456 kJ·mol^{-1},它们都具有较大的负值。O^{2-}和S^{2-}在气相中是不稳定的。O^{2-}和S^{2-}在固体和溶液中能稳定存在,其稳定性来源于点阵能、溶剂化能及进行化学反应形成更稳定的物种,例如:

$$O^{2-} + H_2O \longrightarrow 2OH^{-}$$

2.4.2 电负性的光谱标度(χ_S)

对化学家而言,电负性是一个很有用的定性概念。它历史悠久,涉及面广。电负性概念最早是在 1835 年由 J. J. Berzelius 提出,他将化学结合归因于两类物质间电的吸引作用:电正性类由金属及其氧化物组成,电负性类由非金属及其氧化物组成。1932 年,L. Pauling 定义电负性为"在一个分子中,一个原子将电子吸引到它自身的能力"。他依据两种原子所形成的异核键键能和两种同核键键能的平均值之间的差别,提出元素的电负性定量标度数据,称为电负性的 Pauling 标度χ_P。几十年来,人们广泛地利用χ_P数据,探讨化学问题。在 1934～1935 年间,R. S. Mullikan以原子的第一电离能和电子亲合能之和作为电负性标度的依据,将这些数据乘以一个常数使和χ_P拟合接近,称为χ_M。1958 年,A. L. Allred 和 E. G. Rochow 根据原子的有效核电荷Z_{eff}和原子的共价半径之商为依据,和χ_P拟合接近,提出电负性的标度χ_{AR}。1989 年,L. C. Allen 提出"电负性是基态时自由原子价电子的平均单电子的能量",由于这单电子能量可由光谱测定,将能量数据乘以一个常数和χ_P拟合,即得电负性的光谱标度χ_S。表 2.4.2 中列出各个元素的χ_P和χ_S值。

由于χ_P、χ_M、χ_{AR}等在许多物理化学和结构化学的教科书中已有详细介绍,其中χ_P和χ_{AR}涉及元素之间的相互作用的物理量,χ_M中电子亲合能的数据不够准确,而χ_S只由孤立自由的原子的结构参数所决定,所以下面只对电负性的光谱标度χ_S进行讨论。

χ_S是根据原子的组态能(configuration energy,CE)来定元素的电负性。

$$CE = \frac{n\varepsilon_s + m\varepsilon_p}{n+m} \tag{2.4.4}$$

式中 n 和 m 分别为价层 s 轨道和 p 轨道的价电子数目，ε_s 和 ε_p 分别为 s 轨道和 p 轨道自由原子的光谱多重态平均的单电子价层原子轨道能。例如，O 原子的 ε_{2s} 和 ε_{2p} 是由不同的 $(2S+1)(2L+1)$ 的多重态平均而得，可直接由已测定的光谱数据中获得。表 2.4.3 列出周期表中前面 8 个元素的 ε_s，ε_p 和 CE 值。由表可见，前面 4 个元素只涉及 S 态，ε_s 可直接由 I_1 数据获得。而 O 原子处在基态 $(2s)^2(2p)^4$ 时，有 ^1S，^1D 和 ^3P 等多重态，需要取平均的能量；同样，电离后若

表 2.4.2 元素的电负性值(上面的数据为 χ_p，下面的数据为 χ_s)

H							He
2.20							—
2.300							4.160
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
0.98	1.57	2.04	2.55	3.04	3.44	3.98	—
0.912	1.576	2.051	2.544	3.066	3.610	4.193	4.787
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
0.93	1.31	1.61	1.90	2.19	2.58	3.16	—
0.869	1.293	1.613	1.916	2.253	2.589	2.869	3.242
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
0.82	1.00	1.81	2.01	2.18	2.55	2.96	3.34
0.734	1.034	1.756	1.994	2.211	2.424	2.685	2.966
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
0.82	0.95	1.78	1.96	2.05	2.10	2.66	2.95
0.706	0.963	1.656	1.824	1.984	2.158	2.359	2.582
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
0.79	0.89	2.04	2.33	2.02	2.0	2.2	—
0.659	0.881	1.789	1.854	2.01	2.19	2.39	2.60

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
1.36	1.54	1.63	1.66	1.55	1.83	1.88	1.91	1.90	1.65
1.19	1.38	1.53	1.65	1.75	1.80	1.84	1.88	1.85	1.59
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
1.22	1.33	—	2.16	—	—	2.28	2.20	1.93	1.69
1.12	1.32	1.41	1.47	1.51	1.54	1.56	1.59	1.87	1.52
Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
—	—	—	2.36	—	—	2.20	2.28	2.54	2.00
1.09	1.16	1.34	1.47	1.60	1.65	1.68	1.72	1.92	1.76

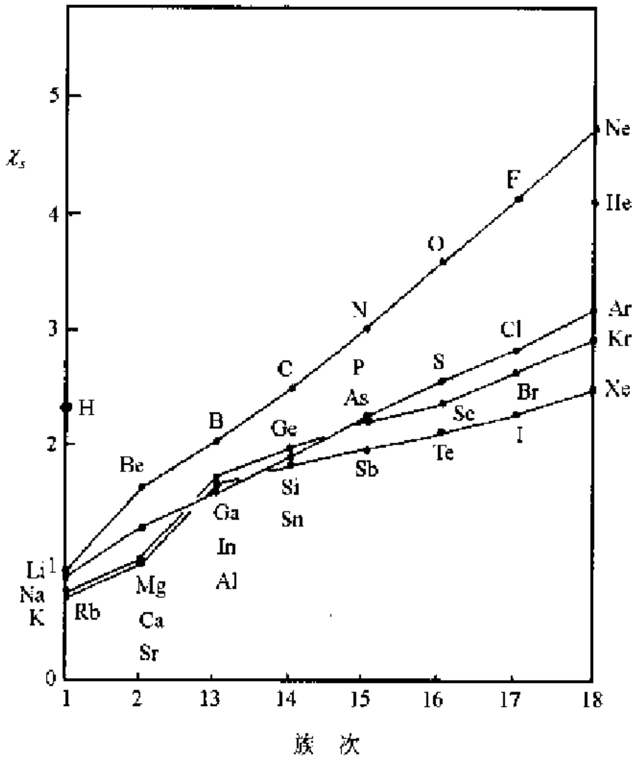


图 2.4.2 主族元素的电负性 χ_S 和族次的关系

（第六周期元素的 χ_S 和第五周期同族

元素的 χ_S 很接近，为清楚起见，没有画出）

表 2.4.3 周期表中的 8 个元素的 ε_s、ε_p 和 CE

元素	电子组态	ε_p/eV	ε_s/eV	CE/eV	χ_S
H	$(1s)^1$	—	13.60	13.60	2.300
He	$(1s)^2$	—	24.59	24.59	4.160
Li	$(1s)^2(2s)^1$	—	5.39	5.39	0.912
Be	$(1s)^2(2s)^2$	—	9.32	9.32	1.576
B	$(1s)^2(2s)^2(2p)^1$	8.29	14.04	12.13	2.051
C	$(1s)^2(2s)^2(2p)^2$	10.66	19.42	15.05	2.544
N	$(1s)^2(2s)^2(2p)^3$	13.17	25.55	18.13	3.066
O	$(1s)^2(2s)^2(2p)^4$	15.84	32.36	21.36	3.610

为 $(2s)^2(2p)^3$ 组态则要取 ^2P，^2D 和 ^4S 等多重态的平均能级，求出 ε_{2p}；要用 $(2s)^1(2p)^4$ 组态的多重态 ^2P，^2S，^2D 和 ^4P 的平均能级求出 ε_{2s}。根据各个元素的 CE 值（以 eV 为单位）乘上一个常数 $\left(\frac{2.30}{13.60}\right)$ 即得 χ_S。χ_S 是由孤立原子的价层电子能级高低推得，具有“平均原子”的性质，也真正反映了原子的化学行为。χ_S 是具有明确物理意义的一个原子结构参数。对任意一个元素如 He，Ne 等也有着确定的 χ_S 值。

图 2.4.2 和图 2.4.3 分别示出主族元素和过渡金属元素的电负性 χ_S 和族次间的关系。由这两个图可见，同一周期的元素由左向右随着族次增加电负性增加。稀有气体在同一周期中电

负性最高。因为它们具有极强的保持电子的能力。在全部元素中 χ_S 最高的为 Ne，其次为 F，He，O 等。若将 Xe 和 F，O 比较，Xe 电负性较低，可以形成氧化物和氟化物。Xe 和 C 的电负性相近，在合适的条件下，可以形成共价键。图 2.4.4 示出包含 Xe－C 共价键化合物 $[F_5C_6XeNCMe]^+[(C_6F_5)_2BF_2]^-MeCN$ 中正离子的结构。

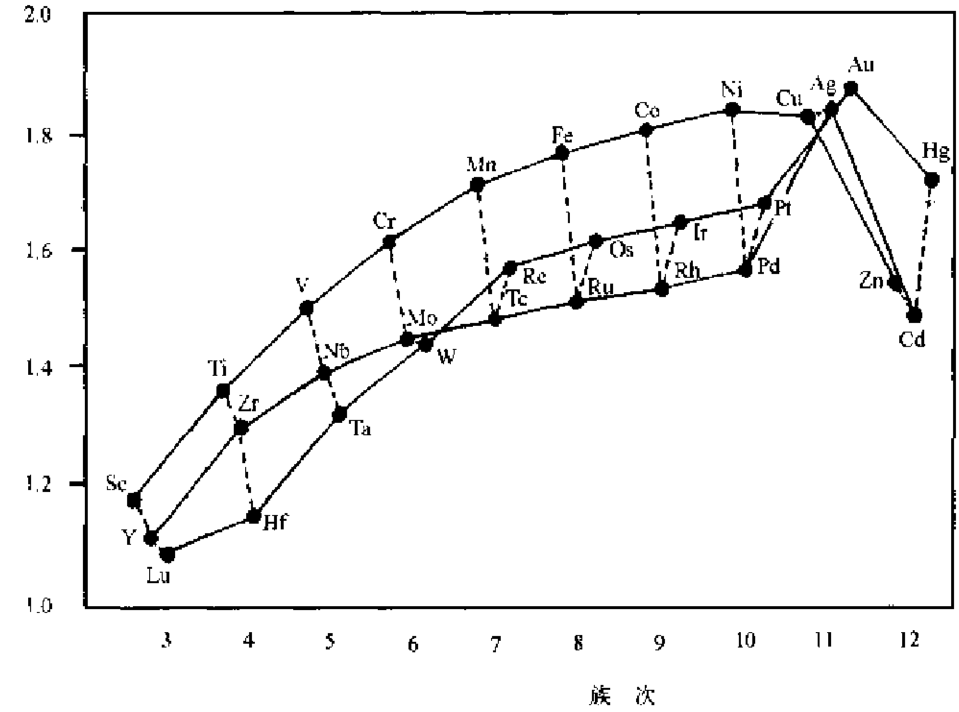


图 2.4.3 过渡金属元素的电负性 χ_S 值和族次间的关系

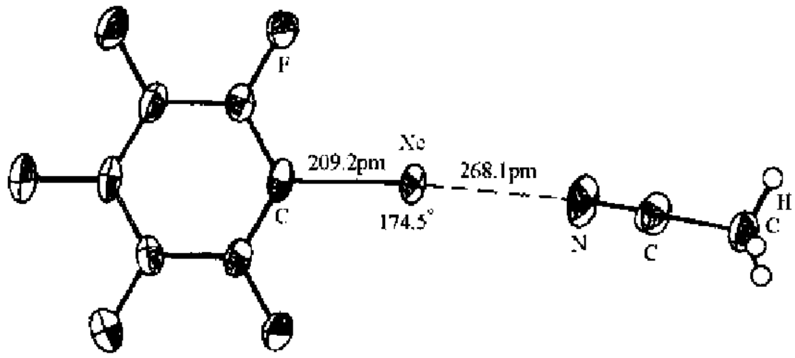
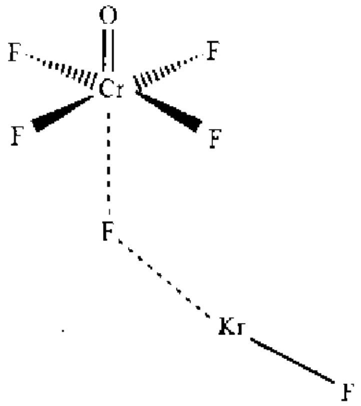


图 2.4.4 $[F_5C_6XeNCMe]^+$ 的结构

由图 2.4.2 和 2.4.3 可见，金属元素的电负性较小，其值<2；非金属较大，>2，在 2 附近是类金属，如 B，Bi，Ge，Sb，Bi 等正是金属和非金属交界的元素；它们多具有半导性等性质。对于同一族元素，一般随着周期数的增加，χ_S 值减小，但过渡金属从第 7 族到第 12 族，第六周期元素的电负性反而比第五周期元素大，这是由于相对论效应所引起的。

1962 年，N. Bartlett 发现强氧化剂 PtF_6 可以氧化 O_2 形成盐 $(O_2)^+(PtF_6)^-$，而 Xe 的电离能和 O_2 的电离能（1.180 MJ·mol^{-1}）非常接近。据此，他将 Xe 和 PtF_6 一起进行反应，得到

第一个稀有气体化合物，接着还合成了 XeF_2 和 XeF_4 等，开辟了稀有气体化合物的新领域。现在，许多包含 Xe—F、Xe—O、Xe—N 和 Xe—C 键的化合物已制得。氪的电离能比氙略高一点，KrF，$[KrF]^+[Sb_2F_{11}]^-$ 和 $CrOF_4 \cdot KrF_2$(见右下图)等也已经得到。



氩的电离能仍比氟低(见表 2.4.1)，[ArF]的盐可望制得。最近采用 HF 在 Ar 的气氛中进行光解制得 HArF。利用同位素物种 H—^{40}Ar—F，D—^{40}Ar—F 和 H—^{36}Ar—F 等的红外光谱测出 H—Ar 和 Ar—F 键长分别为 133 pm 和 197 pm。所以现在元素周期表中只剩下两个元素(He 和 Ne)尚未得到中性的化合物。

2.4.3 相对论效应对元素性质的影响

近十多年来，化学界对相对论效应在化学中的作用引起了广泛的关注。相对论效应的基础是原子中高速运动的电子，其相对质量 m 按下一关系而增加：

$$m = m_0 / \sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2} \tag{2.4.5}$$

式中 m_0 为静止质量，v 为电子运动速度，c 为光速，若用原子单位(au)表示：

$$c \approx 137\,\text{au}$$

一个原子的 1s 电子的平均径向运动速度 $\langle v_{rad} \rangle$ 近似地等于 Zau，Z 为原子序数。例如对金原子，$Z=79$，则

$$\frac{\langle v_{rad} \rangle}{c} \approx \frac{79}{137} \approx 0.58 \tag{2.4.6}$$

代入(2.4.5)式，得：

$$m = m_0 / \sqrt{1 - (0.58)^2} = 1.23\, m_0 \tag{2.4.7}$$

可见，m 约为 m_0 的 1.23 倍。这一结果显著地影响着电子的径向分布。由于 Bohr 半径和 $1/m$ 成正比，m 增加，半径缩小。考虑相对论效应时 1s 轨道平均半径 $\langle r_{1s} \rangle_R$ 和不考虑相对论效应时 1s 轨道的平均半径 $\langle r_{1s} \rangle_{NR}$ 之比 $\langle r_{1s} \rangle_R / \langle r_{1s} \rangle_{NR} = 0.81$。即由于相对论效应 1$s$ 轨道大约收缩了 19%。

按照原子轨道的正交性，1s 收缩就必然引起价层 6s 轨道作相应地收缩。轨道收缩，半径减小，轨道的能量就会降低。所以对金原子而言，相对论效应的直接结果是使价层 6s 轨道的能量降低。

由于轨道的对称性的差异，1s 轨道的收缩并不要求其他 f，d，p 等轨道作相应的收缩。相反，s 电子收缩，增加了对核的屏蔽效应，对 d 和 f 电子而言，有效核电荷减小，和无相对论效应情况对比，f 和 d 电子径向分布出现膨胀，能量升高而呈不稳定化。这是间接的相对论的轨道膨胀。f 和 d 的这种膨胀对价层 s 电子而言，又减少了屏蔽，加强有效核电荷，进一步促使 s 轨道收缩。

对于不同的元素因为 Z 不同，d 和 f 亚层的电子数目不同，上述两种因素引起的影响程度不同。图 2.4.5 示出：$Z=55\sim100$ 号元素在有相对论效应时和无相对论效应时，6s 轨道平均半径理论计算值之比 $\langle r_{6s} \rangle_R / \langle r_{6s} \rangle_{NR}$ 对原子序数 Z 的关系。

由图 2.4.5 可见，相对论效应对不同元素的原子有着不同的影响，除超铀元素外，影响最大的是 Au，Pt 和 Hg。因为它们正处在 $4f$ 和 $5d$ 轨道充满电子的边缘上，受到直接和间接的相对论效应的作用最大。

下面就相对论效应对原子结构和元素性质的影响进行讨论：

1. 基态电子组态

对比第五周期和第六周期 d 区元素的电子组态，可以明显看出：由于第六周期元素 $6s$ 轨道电子相对论稳定效应大，导致元素的基态电子组态从第五周期价层的 $4d^ns^1$ 或 $4d^ns^0$ 变为第六周期价层的 $5d^{n-1}6s^2$ 或 $5d^{n-1}6s^1$，如表 2.4.4 所示。

表 2.4.4　第五、六周期过渡元素的价电子组态

周期数	族次					
	5	6	7*	8	9	10
五	Nb d^4s^1	Mo d^5s^1	Tc d^5s^2	Ru d^7s^1	Rh d^8s^1	Pd $d^{10}s^0$
六	Ta d^3s^2	W d^4s^2	Re d^5s^2	Os d^6s^2	Ir d^7s^2	Pt d^9s^1

* Tc 的 d^5 是半充满组态

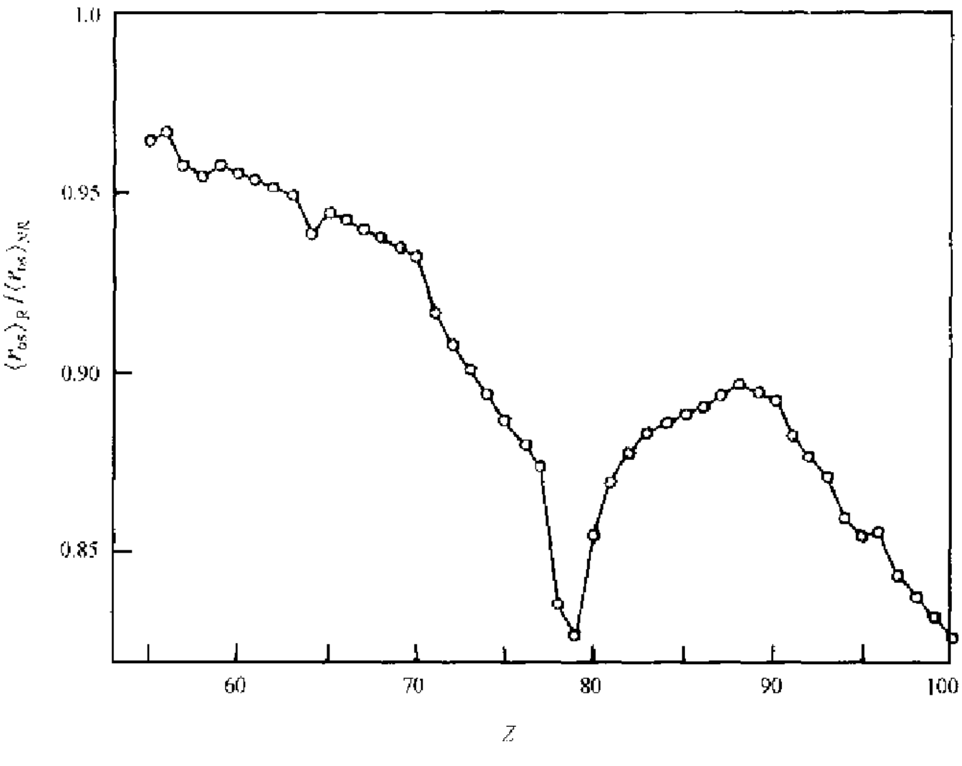


图 2.4.5　由 Cs(Z＝55)到 Fm(Z＝100)6s 轨道的相对论收缩

（以理论计算的 $\langle r_{6s}\rangle_R/\langle r_{6s}\rangle_{NR}$ 表示）

2. 镧系收缩效应

镧系收缩效应深刻地影响第六周期元素的性质。例如从第 5 族的 Nb、Ta 到第 11 族的

Ag、Au，第五周期元素和第六周期元素的许多结构参数非常近似。相同价态的 Nb 和 Ta、Mo 和 W 的离子半径几乎相等，成为很难分离的一对元素。Ag 和 Au 的金属原子半径都是 144 pm。最近对 Ag(I)和 Au(I)的配位化合物的对比研究，显示 Au 的共价半径比 Ag 还要小 8 pm。以往对镧系收缩效应的解释完全归因于 $4f$ 电子的屏蔽效应所引起。现在考虑相对论效应，进行理论计算已得出明确的结论，镧系收缩效应是 $4f$ 电子的屏蔽效应和相对论效应(约占 30%)的共同结果。

3. $(6s)^2$ 惰性电子对效应

由于相对论效应和屏蔽效应使 $6s$ 轨道收缩，能级降低，直接影响有关元素的性质。例如 Tl、Pb 和 Bi 等元素倾向于形成较低价态的 Tl^{+}，Pb^{2+}，Bi^{3+} 化合物，而保持 $(6s)^2$ 电子。从同族元素的电离能数据，即可了解这些性质的根源。Tl^{+} 的半径(150 pm)比 In^{+}(140 pm)大，但第二和第三电离能(I_2 和 I_3)的平均值对 Tl 为 4.848 MJ·mol^{-1}，对 In 为 4.524 MJ·mol^{-1}，相差达 7%。即 Tl^{+} 的半径虽较大，但它的 $6s$ 电子却比 In^{+} 更难于电离。

4. 金和汞性质的差异

金和汞只差一个电子，它们的电子组态如下：

$$_{79}Au：[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^{1}$$

$$_{80}Hg：[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^{2}$$

由于相对论效应使 $6s$ 轨道收缩，能级下降，$6s$ 和 $5d$ 轨道一起形成最外层的价轨道，这时金具有类似于卤素的电子组态(差一个电子即为满壳层)，它的有些化学性质和卤素相似。例如金可通过共价单键生成 Au_2 分子，存在于气相之中(像卤素 X_2 分子)；金可以生成 RbAu 和 CsAu 等离子化合物，其中金呈一价负离子 Au^{-}，如同卤素(X^{-})得一个电子形成稳定的满壳层结构。

汞具有类似于稀有气体电子组态，即价层的 d 和 s 为满壳层组态，它像稀有气体，形成单原子分子存在气相中。从图 2.4.1 看，Hg 的第一电离能 I_1 和稀有气体相似，处于极大值。金属汞中原子间结合力一部分是范德华力，所以汞和金相比，性质上有显著差异：

汞密度低，13.53 g·cm^{-3}；金密度高，达 19.32 g·cm^{-3}。

汞熔点低，−39℃，常温下是液体；金的熔点高达 1064℃。

汞熔化热低，2.30 kJ·mol^{-1}；金的熔化热为 12.8 kJ·mol^{-1}。

汞导电性差，电导率为 10.4 kS·m^{-1}；金是良导体，电导率为 426 kS·m^{-1}。

汞可生成 Hg_2^{2+} 离子，它和 Au_2 是等电子体。

5. 金属的熔点

过渡金属及同周期的碱金属和碱土金属的熔点示于图 2.4.6 中。图中最上边的一条曲线为第六周期元素从 Cs 到 Hg 的熔点曲线。从 Cs 起随着原子序数增加熔点稳定上升，到 W 达极大；从 W 起随原子序数增加，熔点稳定下降，到 Hg 为最低。

上述现象的出现我们认为和相对论效应有关，即 $6s$ 轨道收缩，能级降低，和 $5d$ 轨道一起共同组成 6 个价轨道。在金属晶体中，这 6 个价轨道和周围配位的相同金属原子的价轨道产生相互叠加作用。由于这 6 个价轨道和配位环境的对称性都很高，各个轨道均能参加成键作用，不会出现非键轨道。不论周围金属原子的配位形式如何，平均而言，每个原子形成 3 个成键轨道和 3 个反键轨道。在金属中这些成键轨道和反键轨道各自叠加，形成能带。由 N 个金属原子形成的成键轨道的能带，有 $3N$ 个能量相隔很近的能级。同样，有 $3N$ 个由反键轨道形成的反键能带。金属中的电子按能量由低到高的顺序填在这些能带之中，每个能级填自旋相反的两个

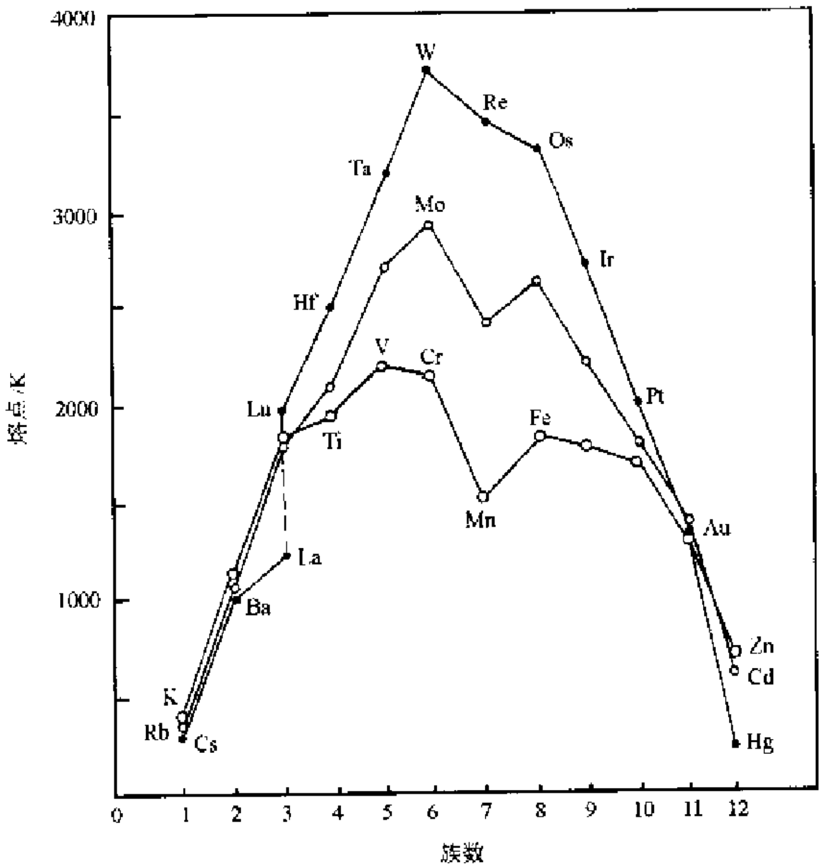


图 2.4.6 金属的熔点(熔点数据见表 4.3.2)

电子。从 Cs 到 W,价电子数少于和等于 6 的原子,电子填入成键轨道,随着电子数的增加,能量降低增多,结合力加强,熔点稳定地逐步上升,到 W 原子时,有价电子 6 个,能级低的由成键轨道组成的能带全部占满,而能级高的反键轨道的能带全空,没有电子占据,这时金属原子间的结合力最强,熔点最高。W 以后的金属原子,价电子数大于 6,这时电子要填在反键轨道形成的能带中,原子间的结合力随着电子数的增加逐步减弱,相应地金属的熔点随着价电子数的增加而稳定地逐步下降,直至 Hg。这时 12 个价电子将成键轨道和反键轨道全部填满,原子间没有成键效应,和稀有气体相似,熔点最低。

相似的变化趋势也出现在第四周期由 K 到 Zn 和第五周期由 Rb 到 Cd 的金属中,但其效应不如第六周期明显。

金属的硬度,电导等其他一些物理性质,也可从这种电子填充情况进行分析,理解其规律。

6. 金的稀有气体化合物

最近合成出常量的$(AuXe_4)^{2+}(Sb_2F_{11})_2$,它是第一个具有稀有气体和贵金属共价键的化合物,它的成功合成说明相对论效应促进金化合物稳定性的极好例子。这个暗红色晶态化合物在-40℃以下稳定。在 $AuXe_4^{2+}$ 正离子中,金原子呈二价 Au^{2+},为平面四方形构型,Au—Xe 键长 274pm。这个正离子中的 Xe 作为一个 σ 给体提供电子给 Au^{2+}。计算表明每个 Xe 原子余有$+0.4e$ 正电荷。所以 Xe—Au 键和 XeF_4 中的 Xe—F 键类似,但 Xe—F 键中电子从 Xe 移向 F。

参考文献

[1] Mak T C W, and Li W K. "*Probability of Locating the Electron in a Hydrogen Atom*". *J Chem Educ.* **77**, 490~491 (2000)

[2] Allen L C. "*Electronegativity is the Average One-Electron Energy of the Valence Shell Electrons in Ground-State Free-Atom*". *J Am Chem Soc.* **111**, 9003~9014 (1989); "*Electronegativity and the Periodic Table*", in Schleyer P v R (editor in chief). *Encyclopedia of Computational Chemistry*, pp. 835~852. New York: Wiley, 1998

[3] Pyykkö P. "*Relativistic Effects in Structural Chemistry*". *Chem Rev.* **88**, 563~594, (1988)

[4] Kaltsoyannis N. "*Relativistic Effects in Inorganic and Organometallic Chemistry*". *J Chem Soc, Dalton Trans.* pp. 1~11, (1997)

[5] Balasubramanian K. "*Relativistic Effects in Chemistry*. Part A: *Theory and Techniques*; Part B: *Applications*". New York: Wiley, 1997

[6] Huheey J E, Keiter E A, and Keiter R L. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*. 4th ed. New York: Harper Collins, 1993

[7] 徐光宪，王祥云。物质结构，第二版。北京：高等教育出版社，1987

[8] 周公度。结构和物性：化学原理的应用，第二版。北京：高等教育出版社，2000

第三章　分子中的共价键

在讨论原子的电子结构以后，现在开始讨论分子的电子结构。很清楚，不论是什么样的理论来处理这个问题，都必须要回答"为什么分子能够形成？"。例如两个 H 原子能形成 H_2 分子，而两个 He 原子却不能形成 He_2 分子。

回答这个问题的一种答案是："两个原子反应形成分子，是因为分子的能量低于原子的能量。"所以这个理论就需要说明当两个原子结合形成分子时有一个能量降低效应。如同原子的情况，分子的能量可通过量子力学加以计算。本章先以 H_2^+ 和 H_2 为例，阐明化学键原理，再讨论其他分子。

3.1　氢分子离子：成键和反键分子轨道

3.1.1　变分法用于分子体系

用变分法首先要有一个试用函数。当体系是一个分子，试用函数(最后变为"分子轨道")通常采用"原子轨道的线性组合"(LCAO)：

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \cdots + c_n\phi_n \tag{3.1.1}$$

式中 $\phi_1, \phi_2, \cdots, \phi_n$ 是已知的函数，系数 $c_1, c_2, \cdots, c_n$ 是有待优化确定的参变数。下面先采用最简单的组合来说明：

$$\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 \tag{3.1.2}$$

这个简单函数的能量可按下式求算：

$$\begin{aligned} E &= \frac{\int (c_1\phi_1 + c_2\phi_2)\hat{H}(c_1\phi_1 + c_2\phi_2)\mathrm{d}\tau}{\int |(c_1\phi_1 + c_2\phi_2)|^2\mathrm{d}\tau} \\ &= \frac{c_1^2\int \phi_1\hat{H}\phi_1\mathrm{d}\tau + 2c_1c_2\int \phi_1\hat{H}\phi_2\mathrm{d}\tau + c_2^2\int \phi_2\hat{H}\phi_2\mathrm{d}\tau}{c_1^2\int \phi_1^2\mathrm{d}\tau + 2c_1c_2\int \phi_1\phi_2\mathrm{d}\tau + c_2^2\int \phi_2^2\mathrm{d}\tau} \\ &= \frac{c_1^2H_{11} + 2c_1c_2H_{12} + c_2^2H_{22}}{c_1^2S_{11} + 2c_1c_2S_{12} + c_2^2S_{22}} \end{aligned} \tag{3.1.3}$$

式中已按 $\hat{H}$ 的性质应用了下一关系：

$$\int \phi_1\hat{H}\phi_2\mathrm{d}\tau = \int \phi_2\hat{H}\phi_1\mathrm{d}\tau \tag{3.1.4}$$

还用两个简化的记号：

$$H_{ij} = \int \phi_i\hat{H}\phi_j\mathrm{d}\tau \tag{3.1.5}$$

$$S_{ij} = \int \phi_i\phi_j\mathrm{d}\tau \tag{3.1.6}$$

利用改变 c_1 和 c_2 求 E 的极小值的偏微分关系为：

$$(\partial E/\partial c_1) = 0 \tag{3.1.7}$$

$$(\partial E/\partial c_2) = 0 \tag{3.1.8}$$

将(3.1.7)和(3.1.8)式关系在(3.1.3)式中进行，得：

$$\left.\begin{aligned}(H_{11} - ES_{11})c_1 + (H_{12} - ES_{12})c_2 = 0\\(H_{12} - ES_{12})c_1 + (H_{22} - ES_{22})c_2 = 0\end{aligned}\right\} \tag{3.1.9}$$

这个方程称为久期方程。很明显 $c_1=c_2=0$ 是这方程组的解，但这没有意义。为了使 c_1 和 c_2 不为 0，则需要：

$$\begin{vmatrix}H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12}\\H_{12} - ES_{12} & H_{22} - ES_{22}\end{vmatrix} = 0 \tag{3.1.10}$$

这个行列式称为久期行列式，在其中积分 H_{ij} 和 S_{ij} 都可按(3.1.5)，(3.1.6)和(3.1.9)式和已知的函数 ϕ_i 和 ϕ_j 进行计算，只有 E 是未知数。在解得 E 后，将它代入久期方程式解出 c_1 和 c_2。式(3.1.10)是 2×2 行列式，E 有两个值，所以可得两套系数，即最终可得两个波函数。

如果试用函数用(3.1.1)的通用型，久期行列式为 $n\times n$ 维：

$$\begin{vmatrix}H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \cdots H_{1n} - ES_{1n}\\H_{12} - ES_{12} & H_{22} - ES_{22} \cdots H_{2n} - ES_{2n}\\ & \vdots \\H_{1n} - ES_{1n} & H_{2n} - ES_{2n} \cdots H_{nn} - ES_{nn}\end{vmatrix} = 0 \tag{3.1.11}$$

这时 E 有 n 个根，将每一个 E 代入久期方程得：

$$\left.\begin{aligned}(H_{11} - ES_{11})c_1 + (H_{12} - ES_{12})c_2 + \cdots + (H_{1n} - ES_{1n})c_n = 0\\(H_{12} - ES_{12})c_1 + (H_{22} - ES_{22})c_2 + \cdots + (H_{2n} - ES_{2n})c_n = 0\\\vdots\qquad\qquad\qquad\\(H_{1n} - ES_{1n})c_1 + (H_{2n} - ES_{2n})c_2 + \cdots + (H_{nn} - ES_{nn})c_n = 0\end{aligned}\right\} \tag{3.1.12}$$

解之，得一套 $c_1,c_2,\cdots,c_n$ 的系数值。因为有 n 个 E，就有 n 套系数值，即最后可得 n 个波函数。

3.1.2 氢分子离子：能量

最简单的分子是氢分离子，H_2^+，它的 Schrödinger 方程以原子单位表示为：

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{r_{ab}}\right)\psi = E\psi \tag{3.1.13}$$

式中 r_a，r_b 和 r_{ab}(在某一时刻作为常数)按图 3.1.1 来定义。当两个核相隔无穷远，而电子在 H_a 原子上，得：

$$\phi_a = 1s_a = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\exp[-r_a] \tag{3.1.14}$$

当两个核相隔无穷远，而电子在 H_b 原子上，得：

$$\phi_b = 1s_b = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\exp[-r_b] \tag{3.1.15}$$

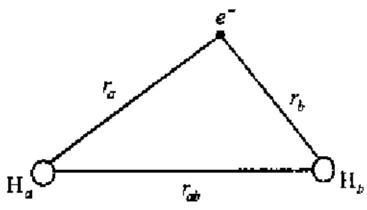


图 3.1.1 H_2^+ 分子的坐标系

当两个核接近，可想象分子轨道 ψ 将是由(3.1.14)和(3.1.15)两式所描述的 ϕ_a 和 ϕ_b 的某种形式的结合。若假设前面介绍的“原子轨道线性组合”(LCAO)：

$$\psi_{MO} \equiv \psi = c_1\phi_a + c_2\phi_b \tag{3.1.16}$$

式中的系数 c_1 和 c_2 要用变分法测定，为此要解久期行列式：

$$\begin{vmatrix} H_{aa} - ES_{aa} & H_{ab} - ES_{ab} \\ H_{ab} - ES_{ab} & H_{bb} - ES_{bb} \end{vmatrix} = 0 \tag{3.1.17}$$

下面逐一地给出 H_{ij}和 S_{ij}的结果。首先 S_{aa}和 S_{bb}是一个简单的归一化的积分：

$$S_{aa} = \int |1s_a|^2 d\tau = S_{bb} = \int |1s_b|^2 d\tau = 1 \tag{3.1.18}$$

积分 S_{ab}称为重叠积分，它的物理意义相当于两个轨道共同占有的体积，图 3.1.2 为这一积分的图形表示。很清楚地看出这个积分是 r_{ab}的函数。当 $r_{ab}=0$，$S_{ab}=1$；当 r_{ab}趋于无穷大，S_{ab}为 0；所以它的数值介于 0 和 1 之间。通过数学方法解这积分，以原子单位表示为：

$$S_{ab} = \int (1s_a)(1s_b) d\tau = (1 + r_{ab} + r_{ab}^2/3)\exp[-r_{ab}] \tag{3.1.19}$$

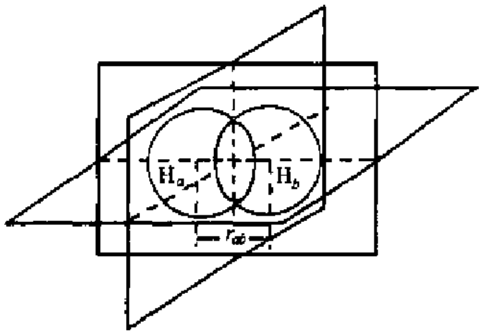


图 3.1.2 两个 1s 轨道的重叠

$S_{ab} = \int |1s_a||1s_b| d\tau$=阴影区的体积

通常 S_{ab}用以衡量键的强度：S_{ab}大，键强；S_{ab}小，键弱。

含有 $\hat{H}$ 积分的结果如下：

$$H_{aa} = H_{bb} = \int (1s_a)\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{r_{ab}}\right](1s_a) d\tau$$

$$= E_{1s} + \frac{1}{r_{ab}} + J \tag{3.1.20}$$

式中

$$J = \int (1s_a)\frac{1}{r_b}(1s_a) d\tau = \int (1s_b)\frac{1}{r_a}(1s_b) d\tau$$

$$= -\frac{1}{r_{ab}} + \left(1 + \frac{1}{r_{ab}}\right)\exp[-2r_{ab}] \tag{3.1.21}$$

所以 H_{aa}和 H_{bb}也是 r_{ab}的函数，其值为：

$$H_{aa} = H_{bb} = -\frac{1}{2} + \left(1 + \frac{1}{r_{ab}}\right)\exp[-2r_{ab}] \tag{3.1.22}$$

最后是 H_{ab}：

$$H_{ab} = \int (1s_a)\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{r_{ab}}\right](1s_b) d\tau$$

$$= S_{ab}\left(E_{1s} + \frac{1}{r_{ab}}\right) + K \tag{3.1.23}$$

式中

$$K = -(1 + r_{ab})\exp[-r_{ab}] \tag{3.1.24}$$

所以

$$H_{ab} = \left(\frac{r_{ab}^2}{3} + r_{ab} + 1\right)\exp[-r_{ab}] \cdot \left(\frac{1}{r_{ab}} - \frac{1}{2}\right) - (r_{ab} + 1)\exp[-r_{ab}]$$

$$= -\left(\frac{r_{ab}^2}{6} + \frac{7}{6}r_{ab} + \frac{1}{2} - \frac{1}{r_{ab}}\right)\exp[-r_{ab}] \tag{3.1.25}$$

将(3.1.17)式久期行列式展开，得：

$$(H_{aa} - E)^2 - (H_{ab} - ES_{ab})^2 = 0 \tag{3.1.26}$$

由此式可得两个根：

$$E_S=\frac{H_{aa}+H_{ab}}{1+S_{ab}}=-\frac{1}{2}+\frac{1}{r_{ab}}-\frac{1+r_{ab}(r_{ab}+1)\exp[-r_{ab}]-(r_{ab}+1)\exp[-2r_{ab}]}{r_{ab}\left\{1+\left(\frac{r_{ab}^2}{3}+r_{ab}+1\right)\exp[-r_{ab}]\right\}} \tag{3.1.27}$$

和

$$E_A=\frac{H_{aa}-H_{ab}}{1-S_{ab}}=-\frac{1}{2}+\frac{1}{r_{ab}}-\frac{1-r_{ab}(r_{ab}+1)\exp[-r_{ab}]-(r_{ab}+1)\exp[-2r_{ab}]}{r_{ab}\left\{1-\left(\frac{r_{ab}^2}{3}+r_{ab}+1\right)\exp[-r_{ab}]\right\}} \tag{3.1.28}$$

利用 $dE_s/dr_{ab}=0$ 求 E_s 最低值，可得优化的键长值：

$$r_e=2.494\,\text{au}=131.9\,\text{pm} \tag{3.1.29}$$

实验测定 H_2^+ 的核间距为 2 au 或 105.8 pm。当 $r_{ab}=2.494$ au 时，$S_{ab}=0.460$(相当大的重叠积分)。若将 $r_{ab}=2.494$ au 代入方程(3.1.27)可得：

$$E_S=\left(-\frac{1}{2}+\frac{1}{r_{ab}}-0.466\right)\text{au} \tag{3.1.30}$$

H_2^+ 的电子解离能(D_e)为：

$$\begin{aligned}D_e&=E(\text{H})-E(\text{H}_2^+)\\&=\left\{-\frac{1}{2}-\left[\left(-\frac{1}{2}\right)+\left(\frac{1}{2.494}\right)-0.466\right]\right\}\text{au}\\&=0.065\,\text{au}=1.77\,\text{eV}\end{aligned} \tag{3.1.31}$$

实验测定 D_e 值为 2.79 eV，如果将核电荷改用有效核电荷 Z_{eff}，当 $Z_{eff}=1.239$，则 $D_e=2.34$ eV 和 $r_e=106$ pm。

若将方程(3.1.27)和(3.1.28)的 E_S 和 E_A 对 r_{ab} 作图，所得曲线示于图 3.1.3 中。此曲线称为势能曲线。在图中，r_e 称为平衡键长，D_e 称为电子解离能。将分子解离并不需要 D_e，而只要图中所示的 D_0，所以 D_0 称为解离能。D_e 和 D_0 的差别在于零点(振动)能，它是分子的最低的振动能，这种能量即使在 0 K 时依然存在。由于 $E(\text{H}_2^+)$ 的能量低于 $E(\text{H})+E(\text{H}^+)$，所以量子力学的结果说明存在着稳定的分子。

3.1.3 氢分子离子：波函数

在解得久期行列式[方程(3.1.17)式]中的 E 后，现在着手定出(3.1.16)式中的系数 c_1 和 c_2，这是通过解久期方程求得：

$$\left.\begin{aligned}(H_{aa}-E)c_1+(H_{ab}-ES_{ab})c_2&=0\\(H_{ab}-ES_{ab})c_1+(H_{ab}-E)c_2&=0\end{aligned}\right\} \tag{3.1.32}$$

当 $E=E_S=(H_{aa}+H_{ab})/(1+S_{ab})$，$c_1=c_2$，所以

$$\psi_S=c_1(\phi_a+\phi_b)\equiv c_1(1s_a+1s_b) \tag{3.1.33}$$

通过归一化，得：

$$\psi_S=(2+2S_{ab})^{-\frac{1}{2}}(1s_a+1s_b) \tag{3.1.34}$$

波函数 ψ_s 称为成键分子轨道，因为它的能量低于组成它的原子轨道(见图 3.1.3)。

当 $E=E_A=(H_{aa}-H_{ab})/(1-S_{ab})$，将 E_A 代入久期方程(3.1.32)，得：$c_1=-c_2$，所以

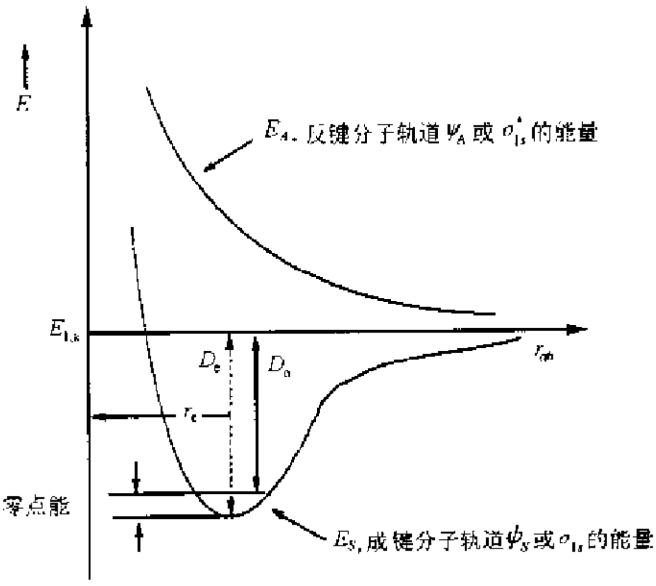


图 3.1.3　H_2^+ 的成键和反键分子轨道能量作为核间距离 r_{ab} 函数的图形

$$\psi_A = c_1(\psi_a - \psi_b) \equiv c_1(1s_a - 1s_b) \qquad (3.1.35)$$

通过归一化得：

$$\psi_A = (2 - 2S_{ab})^{-\frac{1}{2}}(1s_a - 1s_b) \qquad (3.1.36)$$

波函数 ψ_A 称为反键分子轨道，因为它的能量高于组成它的原子轨道(见图 3.1.3)。

图 3.1.3 是一个较详细的能量对核间距关系图，它可以简化为图 3.1.4。在图 3.1.4 中，可看出原子轨道 $1s_a$ 和 $1s_b$ 组合形成两个分子轨道：ψ_S(又称为 σ_{1s})和 ψ_A(又称为 σ_{1s}^*)。σ_{1s}的能量低于组成它的原子轨道，是成键轨道；σ_{1s}^*能量高于组成它的原子轨道，是反键轨道。所以 H_2^+ 基态电子组态为 σ_{1s}^1。

在简化的能级图(图 3.1.4)中，有一点应当指出：当一个成键轨道和一个反键轨道由两个原子轨道形成时，反键效应(即 1s 和 σ_{1s}^* 间的能量差)大于成键效应(即 1s 和 σ_{1s}间的能量差)。如果仔细看一下 E_S 和 E_A 的表达式(3.1.27)和(3.1.28)，就不难予以解释。E_S 和 E_A 的分母分别为 $1+S_{ab}$和 $1-S_{ab}$，由于 S_{ab}大于 0 而小于 1，所以 $1+S_{ab}$大于 1，而 $1-S_{ab}$小于 1。所以成键效应小于反键效应。如果略去重叠积分，令 $S_{ab}=0$，则成键效应和反键效应相同。

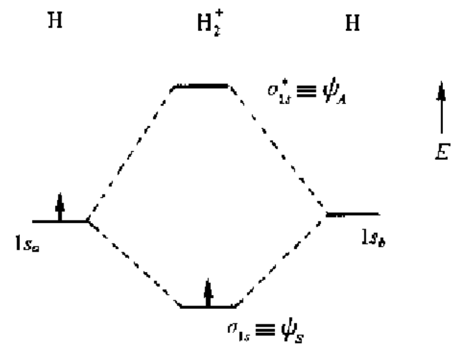
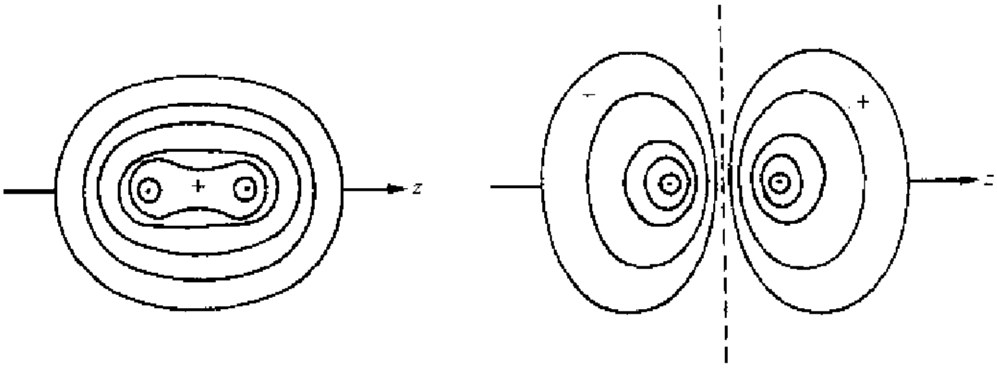


图 3.1.4　简化的 H_2^+ 能级图

图 3.1.5(a)示出 σ_{1s}轨道示意图。在由两个 1s 轨道组合成 σ_{1s}时，核间区域电子密度增加，σ_{1s}轨道具有沿键轴呈圆柱对称的特点。

在图 3.1.5(b)中示出 σ_{1s}^*，由图可见 1s 轨道的这种组合核间没有电荷聚集而存在一个节面，在这面上发现电子的几率为 0。如同 σ_{1s}一样，σ_{1s}^*也是沿键轴圆柱对称。

σ_{1s}轨道引起的核间电荷的聚集可从$|\sigma_{1s}|^2$ 的几率密度函数表达式清楚地看出：



(a) (b)

图 3.1.5 H_2^+ 的分子轨道图

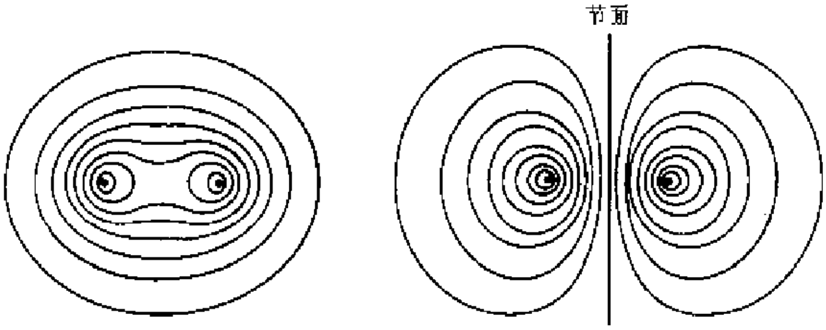
(a) σ_{1s}，(b) σ_{1s}^*

$$|\sigma_{1s}|^2 = |1s_a + 1s_b|^2$$
$$= |1s_a|^2 + |1s_b|^2 + 2|1s_a||1s_b| \qquad (3.1.37)$$

图 3.1.6(a)示出沿着分子轴的 $|\sigma_{1s}|^2$ 的电子分布图，核间区域电荷密度增加是很明显的。对反键轨道 σ_{1s}^*，几率密度函数为：

$$|\sigma_{1s}^*|^2 = |1s_a - 1s_b|^2$$
$$= |1s_a|^2 + |1s_b|^2 - 2|1s_a||1s_b| \qquad (3.1.38)$$

图 3.1.6(b)示出沿着分子轴的 $|\sigma_{1s}^*|^2$ 的分布图，核间区域电荷密度减少。



(a) (b)

图 3.1.6 H_2^+ 沿分子轴分布的几率密度图

(a) $|\sigma_{1s}|^2$；(b) $|\sigma_{1s}^*|^2$

3.1.4 分子轨道理论简述

在本节中，通过氢分子离子阐明了分子轨道理论，下面列出几个要注意的要点：

(a) 由于分子轨道是由原子轨道线性组合而成，由 n 个原子轨道组合起来将形成 n 个分子轨道。

(b) 当由 n 个原子轨道形成 n 个分子轨道，"通常"有一半是成键分子轨道，而另一半是反键分子轨道。但并不总是这样，例如，当有 3 个原子轨道形成 3 个分子轨道，不可能有一半是成

键。此外，另有一种分子轨道尚未讨论：非键分子轨道。

(c) 成键分子轨道有两个特征：它的能量低于组成它们的原子轨道和电荷在核间聚集。

(d) 反键分子轨道的能量高于组成它们的原子轨道，反键轨道的波函数在核间将有一个或多个节面，核间的电荷要减少。

下面用图 3.1.4 的能级图为具有 1 到 4 个电子的简单分子的成键情况归纳在表 3.1.1 中。

表 3.1.1　H_2^+，H_2，He_2^+ 和 He_2 的分子轨道处理

分子	组态	键能/kJ · mol^{-1}	键长/pm	说明
H_2^+	σ_{1s}^1	255	106	原子间键由 1 个电子形成
H_2	σ_{1s}^2	431	74	有 2 个成键电子，键比 H_2^+ 较强，较短
He_2^+	$\sigma_{1s}^2\sigma_{1s}^{*1}$	251	108	键比 H_2^+ 略弱，因为反键效应大于成键效应
He_2	$\sigma_{1s}^2\sigma_{1s}^{*2}$	推斥态		在 He_2 中没有键形成，因为反键效应大于成键效应

3.2　氢分子：分子轨道理论和价键理论的处理

3.2.1　氢分子的分子轨道模型

在上节处理 H_2^+ 时，将 H_2^+ 中的单个电子排在 σ_{1s}分子轨道上：

$$\sigma_{1s} = (2 + 2S_{ab})^{-\frac{1}{2}}(1s_a + 1s_b) \tag{3.2.1}$$

分子轨道理论首先由 F. Hund 和 R.S. Mulliken 引进，后者因此项工作于 1966 年获得了诺贝尔化学奖。由于 σ_{1s}可以排放两个电子，所以按分子轨道理论，H_2 分子的波函数为：

$$\begin{aligned}\psi(1,2) &= (2 + 2S_{ab})^{-\frac{1}{2}}[1s_a(1) + 1s_b(1)](2 + 2S_{ab})^{-\frac{1}{2}}[1s_a(2) + 1s_b(2)] \\ &= \sigma_{1s}(1)\sigma_{1s}(2)\end{aligned} \tag{3.2.2}$$

从这个波函数可以看出，H_2 分子中的两个电子都处在椭球形的 σ_{1s}轨道。它和 He 原子十分相似，只是 He 原子中的两个电子都处在球形 1s 轨道上，波函数为 $1s(1)1s(2)$。要注意：σ_{1s}已失去成分原子轨道的本质。

当用(3.2.2)式计算 H_2 分子的能量，可得 D_e=260 kJ · mol^{-1}，r_e=85 pm。实验测定值为 458 kJ · mol^{-1}和 74 pm。如果将核电荷作为一个可变的参数，取 Z_{eff}=1.197，则可得 D_e=337 kJ · mol^{-1}，r_e=73 pm。

3.2.2　氢分子的价键模型

分子轨道法不是量子力学处理 H_2 分子的唯一方法。早在 1927 年，W. Heitler 和 F. London就提出了价键模型，他们认为每个电子都处在一个原子轨道上。

在这模型中，原子轨道的本质得以保留。一种可能的方法是在以 H_a 原子为中心的 1s 轨道上放一个电子，在以 H_b 原子为中心的 1s 轨道上放另一个电子：

$$\psi_1(1,2) = 1s_a(1)1s_b(2) \tag{3.2.3}$$

由于电子的不可分辨性，下式亦为一可接受的函数：

$$\psi_1(1,2) = 1s_b(1)1s_a(2) \tag{3.2.4}$$

氢分子的价键波函数是 ψ_1 和 ψ_1 的简单线性组合：

$$\psi(1,2)=c_{\mathrm{I}}\psi_{\mathrm{I}}+c_{\mathrm{II}}\psi_{\mathrm{II}}$$
$$=c_{\mathrm{I}}1s_a(1)1s_b(2)+c_{\mathrm{II}}1s_b(1)1s_a(2) \tag{3.2.5}$$

式中系数 c_{I} 和 c_{II} 由变分法决定。所以又需解 2×2 的久期行列式以求得 E。

$$\begin{vmatrix} H_{\mathrm{I\,I}}-ES_{\mathrm{I\,I}} & H_{\mathrm{I\,II}}-ES_{\mathrm{I\,II}} \\ H_{\mathrm{II\,I}}-ES_{\mathrm{II\,I}} & H_{\mathrm{II\,II}}-ES_{\mathrm{II\,II}} \end{vmatrix}=0 \tag{3.2.6}$$

求得 E 后，代入久期方程解出系数 c_{I} 和 c_{II}：

$$\left.\begin{aligned}(H_{\mathrm{I\,I}}-ES_{\mathrm{I\,I}})c_{\mathrm{I}}+(H_{\mathrm{I\,II}}-ES_{\mathrm{I\,II}})c_{\mathrm{II}}=0\\(H_{\mathrm{II\,I}}-ES_{\mathrm{II\,I}})c_{\mathrm{I}}+(H_{\mathrm{II\,II}}-ES_{\mathrm{II\,II}})c_{\mathrm{II}}=0\end{aligned}\right\} \tag{3.2.7}$$

久期行列式的根为：

$$E_+=(H_{\mathrm{I\,I}}+H_{\mathrm{I\,II}})/(1+S_{\mathrm{I\,II}}) \tag{3.2.8}$$

$$E_-=(H_{\mathrm{I\,I}}-H_{\mathrm{I\,II}})/(1-S_{\mathrm{I\,II}}) \tag{3.2.9}$$

对于 H_2 分子原子间的距离示于图 3.2.1 中，其 Hamilton 算符以原子单位表示为：

$$\hat{H}=-\frac{1}{2}\nabla_1^2-\frac{1}{2}\nabla_2^2-\frac{1}{r_{a1}}-\frac{1}{r_{b1}}-\frac{1}{r_{a2}}-\frac{1}{r_{b2}}+\frac{1}{r_{12}}+\frac{1}{r_{ab}} \tag{3.2.10}$$

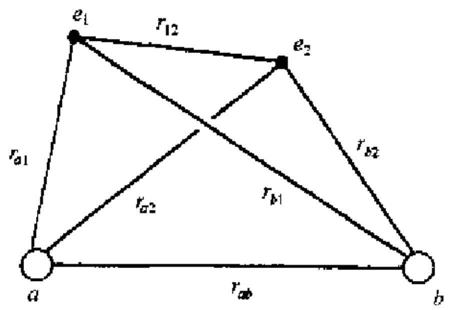


图 3.2.1 H_2 分子体系

它的 H_{ij} 和 S_{ij} 积分为：

$$\begin{aligned}S_{\mathrm{I\,I}}&=\iint 1s_a(1)1s_b(2)\cdot 1s_a(1)1s_b(2)\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\tau_2\\&=\int 1s_a(1)^2\mathrm{d}\tau_1\cdot\int 1s_b(2)^2\mathrm{d}\tau_2\\&=S_{\mathrm{II\,II}}\\&=1\end{aligned} \tag{3.2.11}$$

$$\begin{aligned}S_{\mathrm{I\,II}}&=\iint 1s_a(1)1s_b(2)\cdot 1s_b(1)1s_a(2)\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\tau_2\\&=\int 1s_a(1)1s_b(1)\mathrm{d}\tau_1\cdot\int 1s_a(2)1s_b(2)\mathrm{d}\tau_2\\&=S_{ab}^2\end{aligned} \tag{3.2.12}$$

式中 S_{ab} 为重叠积分，已在 H_2^+ 部分讨论过。

$$\begin{aligned}H_{\mathrm{I\,I}}&=H_{\mathrm{II\,II}}\\&=\iint 1s_a(1)1s_b(2)\Big[-\frac{1}{2}\nabla_1^2-\frac{1}{2}\nabla_2^2-\frac{1}{r_{a1}}-\frac{1}{r_{b1}}-\frac{1}{r_{a2}}-\frac{1}{r_{b2}}\\&\quad+\frac{1}{r_{12}}+\frac{1}{r_{ab}}\Big]\cdot 1s_a(1)1s_b(2)\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\tau_2\\&=2E_{1s}+\frac{1}{r_{ab}}+J_1-2J_2\end{aligned} \tag{3.2.13}$$

式中

$$J_1=\iint\frac{1}{r_{12}}|1s_a(1)1s_b(2)|^2\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\tau_2 \tag{3.2.14}$$

$$J_2=\iint\frac{1}{r_{a2}}|1s_a(1)1s_b(2)|^2\mathrm{d}\tau_1\mathrm{d}\tau_2$$

$$= \iint \frac{1}{r_{b1}} |1s_a(1)1s_b(2)|^2 d\tau_1 d\tau_2 \tag{3.2.15}$$

最后：

$$H_{12} = \iint 1s_a(1)1s_b(2)\Big[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{ab}}\Big]$$

$$\cdot 1s_b(1)1s_a(2)d\tau_1 d\tau_2$$

$$= 2E_{1s}S_{ab}^2 + \frac{1}{r_{ab}}S_{ab}^2 + K_1 - 2K_2 \tag{3.2.16}$$

式中 K_1 和 K_2 称为共振积分：

$$K_1 = \iint \frac{1}{r_{12}} |1s_a(1)1s_b(2)1s_b(1)1s_a(2)| d\tau_1 d\tau_2 \tag{3.2.17}$$

$$K_2 = \iint \frac{1}{r_{a1}} |1s_a(1)1s_b(2)1s_b(1)1s_a(2)| d\tau_1 d\tau_2 \tag{3.2.18}$$

将 H_{ij} 和 S_{ij} 代入(3.2.8)和(3.2.9)式中，则得：

$$E_+ = 2E_{1s} + \frac{1}{r_{ab}} + \frac{J_1 - 2J_2 + K_1 - 2K_2}{1 + S_{ab}^2} \tag{3.2.19}$$

$$E_- = 2E_{1s} + \frac{1}{r_{ab}} + \frac{J_1 - 2J_2 - K_1 + 2K_2}{1 - S_{ab}^2} \tag{3.2.20}$$

以 E_+ 和 E_- 对 r_{ab} 作图，得到图 3.2.2 所示的曲线。由图可看出 E_+ 曲线中 H_2 分子的能量低于两个 H 原子的能量。所以价键法处理也得到稳定的 H_2 分子，虽然如图所示，计算的结果和实验的结果还有一定的差别。

当把 E_+ 代入久期方程，(3.2.7)式，可得 $c_1 = c_2$，通过归一化，可得波函数为：

$$\psi_+ = (2 + 2S_{ab}^2)^{-\frac{1}{2}}[1s_a(1)1s_b(2) + 1s_b(1)1s_a(2)] \tag{3.2.21}$$

另一方面，若将 E_- 代入，得 $c_1 = -c_2$，这时波函数为：

$$\psi_- = (2 - 2S_{ab}^2)^{-\frac{1}{2}}[1s_a(1)1s_b(2) - 1s_b(1)1s_a(2)] \tag{3.2.22}$$

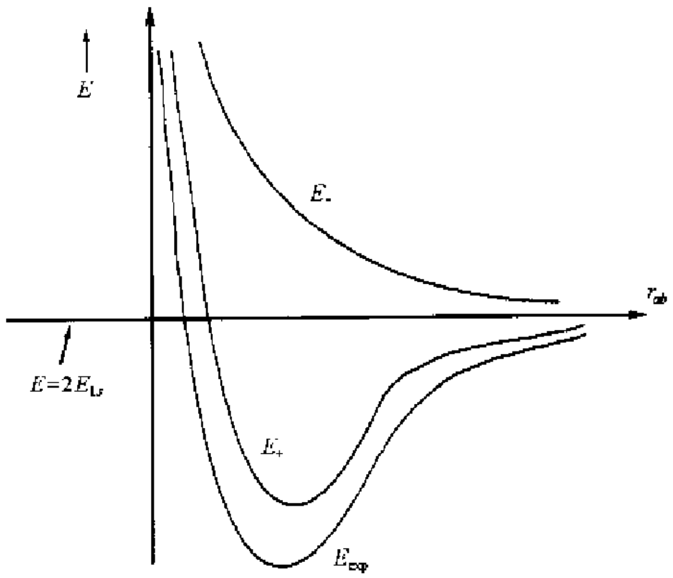


图 3.2.2　H_2 价键法处理所得的能量 E_+、E_- 和核间距 r_{ab} 的关系图

在简单地用价键法讨论 H_2 以后，再转到用分子轨道法处理 H_2 分子，较详细的讨论基态和激发态的波函数。

3.2.3 分子轨道模型和价键模型的等当性

用分子轨道理论得到 H_2 的成键分子轨道为 σ_{1s}，它的波函数为：

$$\sigma_{1s} = (2 + 2S_{ab})^{-\frac{1}{2}}(1s_a + 1s_b) \qquad (3.2.23)$$

反键分子轨道为 σ_{1s}^*，它的波函数为：

$$\sigma_{1s}^* = (2 - 2S_{ab})^{-\frac{1}{2}}(1s_a - 1s_b) \qquad (3.2.24)$$

H_2 分子的基态电子组态为 σ_{1s}^2，它的没有归一化常数的波函数为：

$$\psi_1(\sigma_{1s}^2) = [1s_a(1) + 1s_b(1)][1s_a(2) + 1s_b(2)] \qquad (3.2.25)$$

再加上自旋部分，可得

$$\begin{aligned}\psi_1(\sigma_{1s}^2) &= [1s_a(1) + 1s_b(1)][1s_a(2) + 1s_b(2)][\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \\ &= \begin{vmatrix} \sigma_{1s}\alpha(1) & \sigma_{1s}\beta(1) \\ \sigma_{1s}\alpha(2) & \sigma_{1s}\beta(2) \end{vmatrix}\end{aligned} \qquad (3.2.26)$$

明显地，这是一个单重态。

按相似方法，对激发态 σ_{1s}^{*2} 可得：

$$\begin{aligned}\psi_2(\sigma_{1s}^{*2}) &= [1s_a(1) - 1s_b(1)][1s_a(2) - 1s_b(2)][\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \\ &= \begin{vmatrix} \sigma_{1s}^*\alpha(1) & \sigma_{1s}^*\beta(1) \\ \sigma_{1s}^*\alpha(2) & \sigma_{1s}^*\beta(2) \end{vmatrix}\end{aligned} \qquad (3.2.27)$$

注意这也是一个单重态。不过和 $\psi_1(\sigma_{1s}^2)$ 相反，$\psi_2(\sigma_{1s}^{*2})$ 是一个推斥态。

对于激发态 $\sigma_{1s}^1\sigma_{1s}^{*1}$，则有两种状态：1 个单重态和 1 个三重态，正如 He 的 $1s^12s^1$ 情况相同。这两个状态的波函数为：

$$\begin{aligned}&\psi_3(\sigma_{1s}^1\sigma_{1s}^{*1}; S = 0) \\ &\quad = [\sigma_{1s}(1)\sigma_{1s}^*(2) + \sigma_{1s}(2)\sigma_{1s}^*(1)][\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]\end{aligned} \qquad (3.2.28)$$

$$\begin{aligned}&\psi_4(\sigma_{1s}^1\sigma_{1s}^{*1}; S = 1) \\ &\quad = [\sigma_{1s}(1)\sigma_{1s}^*(2) - \sigma_{1s}(2)\sigma_{1s}^*(1)]\begin{cases}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] \\ \alpha(1)\alpha(2) \\ \beta(1)\beta(2)\end{cases}\end{aligned} \qquad (3.2.29)$$

由价键理论所得的基态和激发态的波函数 ψ_+ 和 ψ_- 不加归一化因子，分别为：

$$\psi_+ = 1s_a(1)1s_b(2) + 1s_b(1)1s_a(2) \qquad (3.2.30)$$

$$\psi_- = 1s_a(1)1s_b(2) - 1s_b(1)1s_a(2) \qquad (3.2.31)$$

将(3.2.25)式展开，可得：

$$\begin{aligned}\psi_1(\sigma_{1s}^2) &= [1s_a(1)1s_b(2) + 1s_b(1)1s_a(2)] + [1s_a(1)1s_a(2) + 1s_b(1)1s_b(2)] \\ &= \psi_+ + \psi_i\end{aligned} \qquad (3.2.32)$$

式中

$$\psi_i = 1s_a(1)1s_a(2) + 1s_b(1)1s_b(2) \qquad (3.2.33)$$

波函数 ψ_i 中的下标 i 是表示离子的，用以描述两个电子同时在一个核周围，即离子的结构。由此可以看出，价键的 ψ_+ 只具有共价键特征（每一个原子核周围有一个电子），而分子轨道模型所得的 ψ_1 则为共价性和离子性对等地混合。

同样，将由分子轨道理论所得的 ψ_2[(3.2.27)式]展开，可得：

$$\begin{aligned}\psi_2(\sigma_{1s}^{*2}) &= -[1s_a(1)1s_b(2)+1s_b(1)1s_a(2)]+[1s_a(1)1s_a(2)+1s_b(1)1s_b(2)] \\ &= -\psi_+ + \psi_i\end{aligned} \tag{3.2.34}$$

可见由 σ_{1s}^{*2} 电子组态产生的单重态也是共价性和离子性对等地混合，不过现在的线性组合系数有不同的符号。

从(3.2.32)和(3.2.34)两式不计常数可得：

$$\psi_+ = \psi_1 - \psi_2 \tag{3.2.35}$$

所以价键理论波函数 ψ_+ 是基态电子组态 σ_{1s}^2 和双激发组态 σ_{1s}^{*2} 按不同符号对等地混合。用来描述一个原子或分子的状态的组态混合物称为组态相互作用(CI)波函数。

没有理由相信基态和双激发态的共价部分等当线性组合就是价键法作为 H_2 分子基态的最好的近似波函数。当然，也可以用线性变分法去定有关部分的相对权重。例如，将 ψ_+ 和离子性波函数 ψ_i 相混合：

$$\psi'_+ = c_+\psi_+ + c_i\psi_i \tag{3.2.36}$$

再通过解下面的 2×2 维久期行列式去定出 c_+ 和 c_i：

$$\begin{vmatrix} H_{++}-ES_{++} & H_{+i}-ES_{+i} \\ H_{+i}-ES_{+i} & H_{ii}-ES_{ii} \end{vmatrix} = 0 \tag{3.2.37}$$

而相应久期方程为：

$$\left.\begin{aligned}(H_{++}-ES_{++})c_+ + (H_{+i}-ES_{+i})c_i = 0 \\ (H_{+i}-ES_{+i})c_+ + (H_{ii}-ES_{ii})c_i = 0\end{aligned}\right\} \tag{3.2.38}$$

由此所得优化结果 $c_i/c_+ = 0.16$。也就是说："最好的"波函数的主要成分是共价性，这也是我们所预期的。

相似的方法，可通过掺入适量的 ψ_2(σ_{1s}^{*2}组态)用以改进 ψ_1(σ_{1s}^2组态)：

$$\psi'_1 = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \tag{3.2.39}$$

优化的结果得 $c_2/c_1 = -0.73$。

更重要的是可得到：

$$\psi'_+ = \psi'_1 \tag{3.2.40}$$

也就是说，通过改进，分子轨道波函数 ψ_1 和价键波函数 ψ_+ 都得到相同的结果。

3.3 双原子分子

在讨论 H_2^+ 和 H_2 中的化学键以后，本节将对其他双原子分子进行讨论。先介绍制约分子轨道形成的两个原理：

1. 由两个原子轨道 ϕ_A 和 ϕ_B 形成一个成键和一个反键分子轨道，ϕ_A 和 ϕ_B 必须能相互形成非零的重叠，即

$$S_{AB} = \int \phi_A\phi_B \mathrm{d}\tau \neq 0 \tag{3.3.1}$$

要使 $S_{AB}\neq 0$，ϕ_A 和 ϕ_B 应有相同的对称性。图 3.3.1 示出若干实例，(a)和(b)有净的重叠，但(c)因对称性不同，S_{AB} 为 0。

2. 第二个判据是能量因素：ϕ_A 和 ϕ_B 要有相似的能量，才使它们能相互作用产生显著的成

键（和反键）效应。这就是在讨论 H_2^+ 和 H_2 化学键时，只考虑 1s 轨道的相互作用，而不考虑 H_a 原子上的 1s 轨道和 H_b 原子上的 2s 轨道相互作用的原因。因 1s 和 2s 之间由于能量差别较大，虽然有着非零的重叠，但它们不能有效地成键。

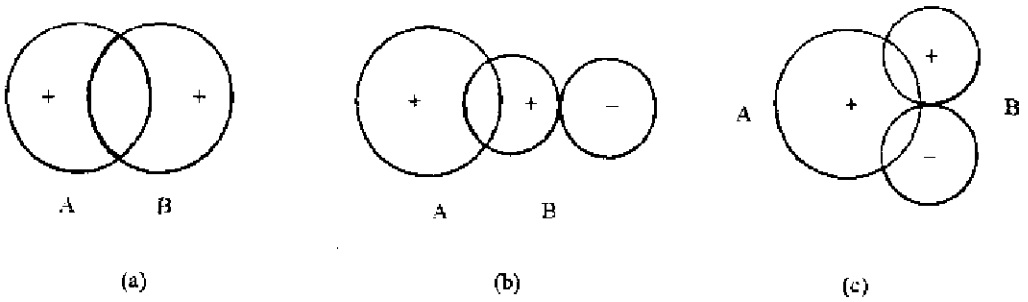


图 3.3.1 (a)和(b)非零重叠积分；(c)零重叠积分

3.3.1 同核双原子分子

现在开始讨论具有 2s 和 2p 价轨道的同核双原子分子。这些原子通过价轨道进行相加或相减的组合，形成分子轨道。

先考虑 2s 轨道，它们如同 H_2^+ 和 H_2 的情况。当进行 $2s_a+2s_b$ 组合，核间电荷密度增加，是 σ 成键轨道，称为 σ_{2s}。而进行 $2s_a-2s_b$，核间电荷密度减少，有一个节面，是 σ 反键轨道，称为 σ_{2s}^*。

对 2p 轨道，有两种叠加型式：处在键轴上的两个 $2p_z$ 是一种头对头的叠加型式，而垂直于键轴的两个 $2p_x$ 和两个 $2p_y$ 是另一种肩并肩的叠加型式。$2p_{za}+2p_{zb}$组合形成成键轨道，称为 σ_{2p_z}，而 $2p_{za}-2p_{zb}$则是一个反键分子轨道 $\sigma_{2p_z}^*$。由于这两个分子轨道沿键轴圆柱对称，所以称它为 σ 轨道。

对于 $2p_x$ 轨道（或 $2p_y$ 轨道），它和键轴垂直，两个 $2p_x$ 轨道互相肩并肩地靠拢，在垂直键轴的 x 方向有两部分分别地互相叠加。这时沿键轴方向观看有一个节面，已不再具有圆柱对称，不是 σ 轨道，而称 π 轨道。由 $2p_{xa}+2p_{xb}$叠加得 π_{2p_x}。由 $2p_{xa}-2p_{xb}$叠加得 $\pi_{2p_x}^*$轨道。同样，$2p_{ya}+2p_{yb}$得 π_{2p_y}分子轨道，$2p_{ya}-2p_{yb}$得 $\pi_{2p_y}^*$分子轨道。

注意，在同核双原子分子 X_2 中，X_a 原子上的 $2p_z$ 只能和 X_b 原子上的 $2p_z$ 叠加，它不能和 X_b 原子上的 $2p_y$ 和 $2p_z$ 叠加。所以 6 个 2p 轨道之间，$2p_{xa}$只和 $2p_{xb}$作用，$2p_{ya}$只和 $2p_{yb}$作用，而 $2p_{za}$只和 $2p_{zb}$作用。这样 8 个原子轨道（每个原子上有 1 个 2s 和 3 个 2p），可形成 8 个分子轨道：σ_{2s}，σ_{2s}^*，σ_{2p_z}，$\sigma_{2p_z}^*$，π_{2p_x}，$\pi_{2p_x}^*$，π_{2p_y}，$\pi_{2p_y}^*$。（为简化表达并使之适用于 3s，3p 等轨道，有时用 σ_s，σ_s^*，σ_z，σ_z^*，π_x，π_x^*，π_y 和 π_y^* 等表示。）这些分子轨道的形状示于图 3.3.2 左边。左边部分有两种图形：最靠左边是以 O_2 为代表叠加所得的分子轨道的形状；靠中心的是保留原子轨道形状的分子轨道示意图及其能级。

分子轨道能级的相对高低，可由光电子能谱等实验定出。对于第二周期元素的双原子分子，由于 2s 和 2p 能级差异大小不同，如表 3.3.1 所示。分子轨道能级高低的顺序有两种情况：对 O_2 和 F_2，因 O 原子和 F 原子中 2s 和 2p 的能级差较大，按照图 3.3.2 左边的顺序。而对 Li_2，Be_2，B_2，C_2，N_2 等，2s 和 2p 的能级差较小，由它们组成的对称性相同的分子轨道 σ_{2s}和 σ_{2p_z}

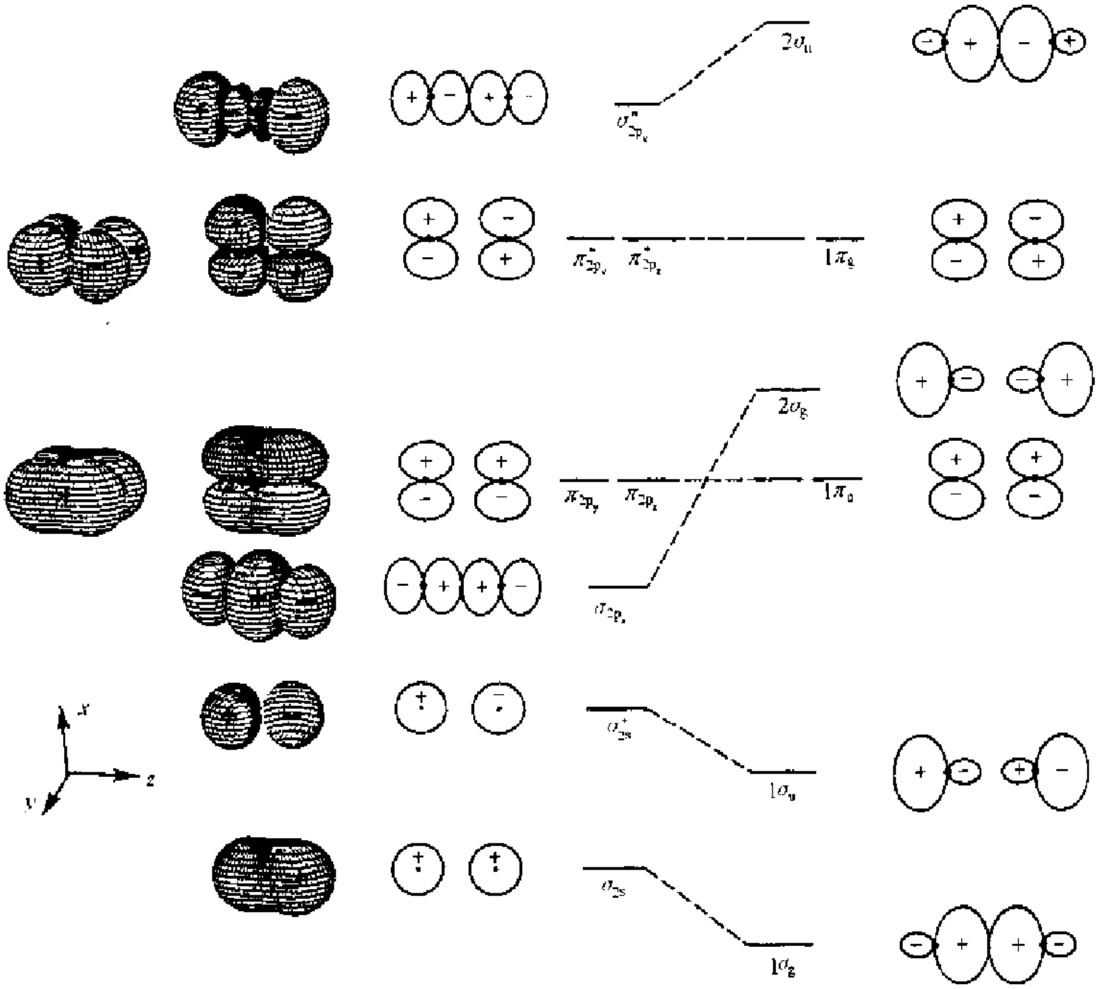


图 3.3.2 同核双原子分子的分子轨道形状和能级

（左边的能级图适用于 O_2 和 F_2 分子；右边的能级图适用于同一周期的其他同核双原子分子）

以及 σ^*_{2s} 和 $\sigma^*_{2p_z}$ 能进一步相互作用，通过 $s-p$ 混杂组成新的分子轨道，图 3.3.2 右边示出 σ_{2s} 和 σ_{2p_z} 进行 $s—p$ 混杂后，扩大了能级差，使 $1\sigma_g$ 能级比 σ_{2s} 低，$2\sigma_g$ 能级比 σ_{2p_z} 高。同样，σ^*_{2s} 和 $\sigma^*_{2p_z}$ 通过 $s—p$ 混杂后也进一步扩大能级差，$1\sigma_u$ 低于 σ^*_{2s}，$2\sigma_u$ 高于 $\sigma^*_{2p_z}$。分子轨道符号的改变是由于它们通过 $s—p$ 混杂后，分子轨道已不再是单纯的 s 或 p 轨道组成，故改用 σ_g 和 σ_u，下标 g 表示中心对称，u 表示中心反对称。

表 3.3.1 第二周期元素 2s 和 2p 轨道的能级差

原子	Li	Be	B	C	N	O	F
$-E_{2s}$/eV	5.39	9.32	12.9	16.6	20.3	28.5	37.8
$-E_{2p}$/eV	3.54	6.59	8.3	11.3	14.5	13.6	17.4
$E_{2p}-E_{2s}$/eV	1.85	2.73	4.6	5.3	5.8	14.9	20.4

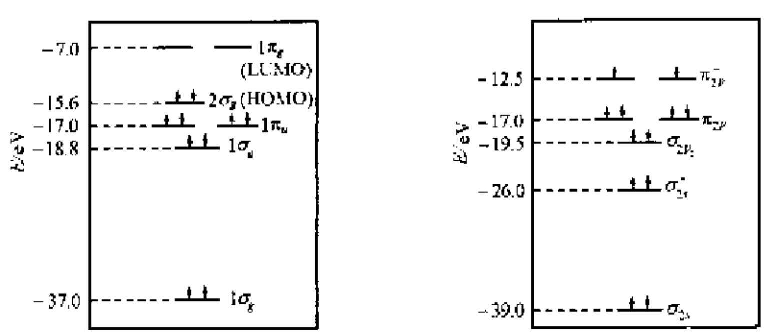
现将第二周期元素形成的同核双原子分子的情况列于表 3.3.2 中。

表 3.3.2　第二周期元素的同核双原子分子

X_2	价电子组态	键长/pm	键解离能 kJ·mol⁻¹	键级
Li_2	$1\sigma_g^2$	267.2	110.0	1
Be_2	$1\sigma_g^2\ 1\sigma_u^2$	—	—	0
B_2	$1\sigma_g^2\ 1\sigma_u^2\ 1\pi_u^2$	158.9	274.1	1
C_2	$1\sigma_g^2\ 1\sigma_u^2\ 1\pi_u^4$	124.25	602	2
C_2^{2-}	$1\sigma_g^2\ 1\sigma_u^2\ 1\pi_u^4\ 2\sigma_g^2$	120	—	3
N_2	$1\sigma_g^2\ 1\sigma_u^2\ 1\pi_u^4\ 2\sigma_g^2$	109.76	941.69	3
N_2^-	$1\sigma_g^2\ 1\sigma_u^2\ 1\pi_u^4\ 2\sigma_g^1$	111.6	842.15	2.5
N_2^{2-}	$\sigma_{2s}^2\sigma_{2s}^{*2}\sigma_{2p_z}^2\pi_{2p_x}^2\pi_{2p_y}^2\pi_{2p_x}^{*1}\pi_{2p_y}^{*1}$	122.4	—	2
O_2	$\sigma_{2s}^2\sigma_{2s}^{*2}\sigma_{2p_z}^2\pi_{2p_x}^2\pi_{2p_y}^2\pi_{2p_x}^{*1}\pi_{2p_y}^{*1}$	120.74	493.54	2
O_2^+	$\sigma_{2s}^2\sigma_{2s}^{*2}\sigma_{2p_z}^2\pi_{2p_x}^2\pi_{2p_y}^2\pi_{2p_x}^{*1}$	112.27	626	2.5
O_2^-	$\sigma_{2s}^2\sigma_{2s}^{*2}\sigma_{2p_z}^2\pi_{2p_x}^2\pi_{2p_y}^2\pi_{2p_x}^{*2}\pi_{2p_y}^{*1}$	126	392.9	1.5
O_2^{2-}	$\sigma_{2s}^2\sigma_{2s}^{*2}\sigma_{2p_z}^2\pi_{2p_x}^2\pi_{2p_y}^2\pi_{2p_x}^{*2}\pi_{2p_y}^{*2}$	149	138	1
F_2	$\sigma_{2s}^2\sigma_{2s}^{*2}\sigma_{2p_z}^2\pi_{2p_x}^2\pi_{2p_y}^2\pi_{2p_x}^{*2}\pi_{2p_y}^{*2}$	141.7	155	1

表中最后一栏列出键级值。A 和 B 原子间的键级可简单地定义为键的数目，或是形成一个键的成键电子数减去反键电子数然后被 2 除所得的商。

由表 3.3.2 所列数据可知：(1) Li_2 分子中的键比 H_2 要长、要弱，H_2 (74 pm，432 kJ·mol^{-1})，这是由于 Li_2 有内层电子，只能用较大的 2s 轨道成键。(2) Be_2 键级为 0，成键效应和反键效应抵消，处于推斥态，不能稳定存在，键长通过光谱测定。(3) B_2 分子中的键比 Li_2 的强，因为 B 原子半径比 Li 小。在 B_2 分子中，有 2 个电子占据 2 个 π_u 轨道上，所以有 2 个未成对电子，呈顺磁性。(4) C_2 分子键级为 2，具有双键特性，和它的键长及键解离能数据相符。C_2 分子的 $1\pi_u$ 和 $2\sigma_g$ 能级差很小，是一个具有低激发能的分子，吸收光的波数为 19300 cm^{-1}。(5) N_2 分子具有三重键，由 1 个 σ 键($1\sigma_g^2$)和 2 个 π 键($1\pi_u^4$)组成。由图 3.3.2 右边分子轨道图可见，它们都具有强成键作用，所以键长特别短，键能特别大。而 $1\sigma_u^2$ 和 $2\sigma_g^2$ 分别具有弱反键和弱成键性质，互相抵消，实际上成为参加成键作用很小的两对孤对电子，这和分子的 Lewis 结构式 :N≡N: 一致。根据实验测定 N_2 分子的分子轨道能级图示于图 3.3.3(a)中。N_2 分子电离掉一个电子成 N_2^+，由于去掉的是弱成键 $2\sigma_g$ 上的电子，虽然计算的键级为 2.5，但对键能和键长的影响很小。最近从 SrN_2 晶体结构测出 N_2^{2-}(diazenide)的键长与键级为 2 相符。(6) O_2 分子的电子组态中有 $\pi_{2p_x}^{*1}\pi_{2p_y}^{*1}$，所以 O_2 是顺磁性分子，和实验测得结果一致，这是早期分子轨道理论的重大成就。实验测得 O_2 分子的分子轨道能级图示于图 3.3.3(b)中。(7) F_2 的键级为 1，具有单键性质。它和等电子体 O_2^{2-} 性质相似。



(a) N_2　　(b) O_2

图 3.3.3　N_2(a)和 O_2(b)的分子轨道能级图

3.3.2 异核双原子分子

本节先讨论简单的异核双原子分子 HF，然后再处理由第二周期元素组成的分子 XY。

1. HF

在 HF 分子中，由于组成它的 H 原子 1s 轨道的能量为 −13.6 eV，F 原子 2p 轨道的能量为 −17.4 eV，能量相近能有效成键，而 F 原子 2s 轨道能量为 −46.4 eV，和 H 的 1s 相差太多，不能有效成键。所以只需要考虑 H 的 1s 轨道和 F 的 2p 轨道的成键问题。

若规定键轴为 z 轴，F 的 $2p_z$ 和 H 的 1s 重叠成键。成键轨道 σ_z 可表达为：

$$\sigma_z = c_1[1s(\mathrm{H})] + c_2[2p_z(\mathrm{F})] \tag{3.3.2}$$

式中系数 c_1 和 c_2 分别代表 H 的 1s 和 F 的 $2p_z$ 对 σ_z 轨道相对的贡献量。由于两个核不同，原子轨道能量不同，c_1 不等于 c_2。

成键轨道的电子移向电负性大的原子，F 原子 2p 轨道能量较低，在(3.3.2)式中，$c_2>c_1$，即 F 的 $2p_z$ 比 H 的 1s 对成键轨道 σ_z 贡献更多的成分。实际上存在一个普遍规律：电负性大的原子的原子轨道对成键轨道贡献较多。

由 F 原子 $2p_z$ 和 H 原子 1s 形成的反键轨道 σ_z^* 可表达表为：

$$\sigma_z^* = c_3[1s(\mathrm{H})] - c_4[2p_z(\mathrm{F})] \tag{3.3.3}$$

由于 F 的 $2p_z$ 轨道过半已用于形成 σ_z，很明显 $c_3>c_4$。电正性原子的原子轨道对反键轨道贡献较多。

F 原子的 $2p_x$ 和 $2p_y$ 适合于形成 π 分子轨道。但在 HF 分子中，H 原子的 1s 轨道不具有合适的对称性去和 F 的 $2p_x$ 和 $2p_y$ 轨道重叠成键，所以 F 的 $2p_x$ 和 $2p_y$ 是非键轨道。按照定义，在一个双原子分子中，一个非键分子轨道是一个单纯的原子轨道，它的电荷密度定域在原来的原子轨道上，不能得到也不失去能量。

HF 的分子轨道能级图示于图 3.3.4 中，通过虚线联系的情况可知，σ_z 分子轨道由 H 的 1s 和 F 的 $2p_z$ 形成。由于 σ_z 的能级和 F 的 2p 靠得近，而和 H 的 1s 隔得远，F 的 $2p_z$ 轨道的贡献较多；另一方面，σ_z^* 和 H 的 1s 靠得近而和 F 的 2p 隔得远，H 的 1s 轨道对 σ_z^* 的贡献多于 F 的 $2p_z$。非键轨道 π_x^n 和 π_y^n 则分别地单独由 F 的 $2p_x$ 和 $2p_y$ 形成，所以它们的能量和 F 的 2p 一样。

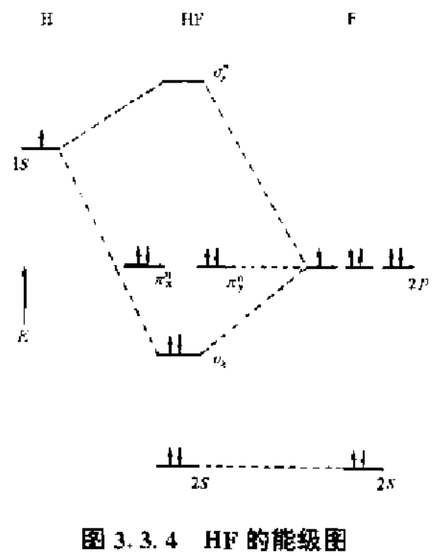


图 3.3.4 HF 的能级图

从能级图可以看出 HF 分子基态时的电子组态为：

$$2s^2\sigma_z^2\pi_x^{n\,2}\pi_y^{n\,2}$$

这 4 对价电子只有 σ_z^2 是 H 和 F 所共有，其他 3 对都处在 F 原子上，可将结构式写成 H—$\ddot{\underset{..}{F}}$:，这和 Lewis 结构式一致。

在 σ_z 轨道上的两个电子不是平均地分配给 H 和 F。实验测定，HF 分子的偶极矩 μ 为 6.06×10^{-30} C·m，电子偏向于 F，即 H 原子端显电正性，F 原子端显电负性：

$$\underset{\delta+}{\mathrm{H}}\overset{+}{—}\underset{\delta-}{\mathrm{F}}$$

H—F 的键长为 91.7 pm，如果完全是离子键 $\overset{+}{\mathrm{H}}\cdots\cdots\overset{-}{\mathrm{F}}$，计算理论上的偶极矩为：

$$(91.7\times10^{-12}\,\mathrm{m})\times(1.60\times10^{-19}\,\mathrm{C})=1.47\times10^{-29}\,\mathrm{C\cdot m}$$

由此可以看出只有部分电子移向 F 原子，形成极性共价键。在这个键中的离子键成分，也可根据实验测定的偶极矩和理论上完全离子化的偶极矩之比来计算，HF 分子的离子键成分为：

$$\frac{6.06\times10^{-30}\,\mathrm{C\cdot m}}{1.47\times10^{-29}\,\mathrm{C\cdot m}}\times100\%=41\%$$

2. 第二周期元素组成的异核双原子分子

本小节讨论由第二周期元素组成的异核双原子分子 XY，并假设 Y 的电负性大于 X。XY 分子轨道能级图简单地示于图 3.3.5 中。这些分子中成键的分子轨道 σ 和 π 以及反键的分子轨道 σ^* 和 π^* 的形成，与同核双原子分子相似，但价轨道的系数不同。Y 对成键轨道贡献大，X 对反键轨道贡献大；成键轨道上的电子偏向于 Y，反键轨道上的电子偏向于 X。由于 X 和 Y 不同，分子轨道已失去中心对称(g)和中心反对称(u)的意义，所以分子轨道采用 $1\sigma,1\sigma^*,2\sigma,\cdots$ 和 $1\pi,1\pi^*,\cdots$ 等记号标记。

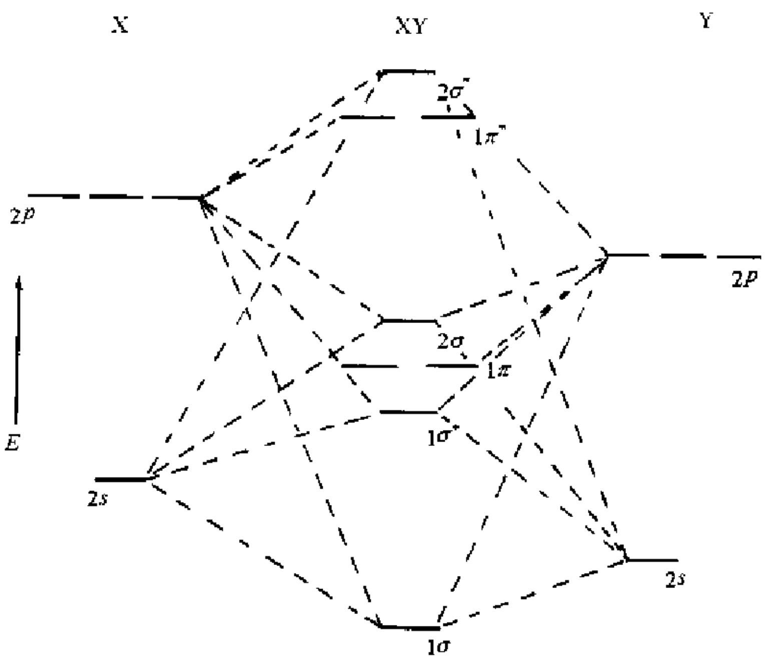


图 3.3.5 异核双原子分子 XY 的能级图

下面通过实例讨论异核双原子分子中化学键的性质：

(a) BN(8 个价电子体系)

实验测定 BN 分子基态时为顺磁性分子。BN 分子基态的价电子组态为：

$$1\sigma^2 1\sigma^{*2} 1\pi^3 2\sigma^1$$

分子中有两个未成对电子，这是由于 1π 轨道和 2σ 轨道能级相近，2σ 能级高于 1π，但电子进入 1π 所需的成对能略高于电子进入高能级的 2σ，所以 BN 分子采取这种组态。BN 分子的键级为 2，键长 128 pm，键能 385 kJ · mol^{-1}。和等电子体 C_2 分子的键长（124 pm）及键能（602 kJ · mol^{-1}）相比，键长相似，而键能要小很多。由此可见，即使对最简单的双原子分子，还需要更多的实验工作。

(b) BO，CN 和 CO^+（9 个价电子体系）

这些分子的价电子组态为：$1\sigma^2 1\sigma^{*2} 1\pi^4 2\sigma^1$。它们的键长、键能和键级分别列于下表。由表可见，X—Y 间的键均比 C_2 分子中的键强。

XY	键长/pm	键能/kJ · mol^{-1}	键级
BO	120	800	2.5
CN	117	787	2.5
CO^+	112	805	2.5

(c) NO^+，CO，CN^-（10 个价电子体系）

这些分子的价电子组态为：$1\sigma^2 1\sigma^{*2} 1\pi^4 2\sigma^2 1\pi^{*0}$。键级为 3，键长都很短：$NO^+$ 106 pm CO 113 pm，CN^- 114pm。CO 在化学和化学工业中是非常重要的分子，它的键能为 1070 kJ · mol^{-1}，比 N_2 略强。通过实验测定所得价层分子轨道的能级示于图 3.3.6(a)中。

(d) NO(11 个价电子体系)

NO 分子的价电子组态为 $1\sigma^2 1\sigma^{*2} 1\pi^4 2\sigma^2 1\pi^{*1}$，键级为 2.5，键长为 115 pm，键能为 678 kJ · mol^{-1}。NO 分子在化学和生物化学中是非常重要的分子，将在 14.2 节中详细讨论。通过实验测定所得价层分子轨道能级图示于图 3.3.6(b)中。

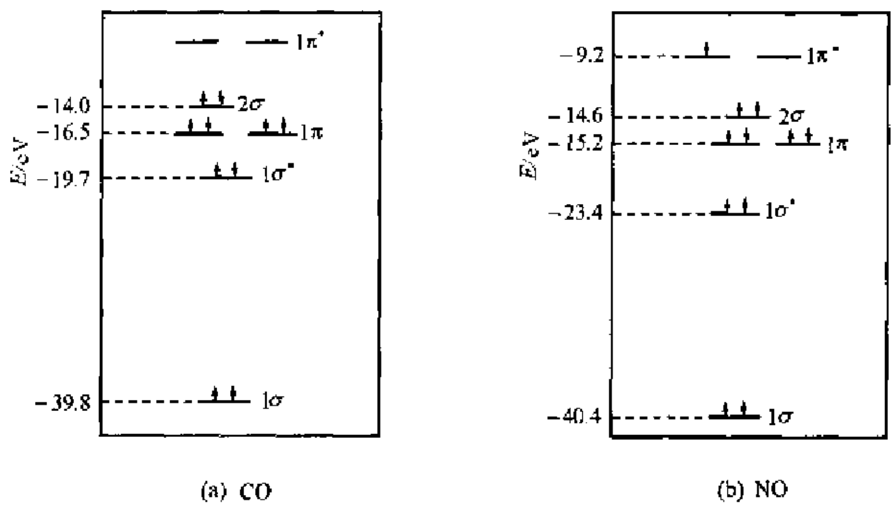


图 3.3.6 CO(a)和 NO(b)价层分子轨道能级图

3.4 线性三原子分子和 sp^n 杂化方式

本节先讨论两个线性三原子分子的化学键：只有 σ 键的 BeH_2 和有 σ 和 π 键的 CO_2，然后再用杂化轨道理论讨论其他多原子分子。在这一节的最后部分列出原子的共价半径。

3.4.1 BeH_2

BeH_2 是只有 σ 键的三原子分子，选分子轴作为 z 轴，分子坐标如图 3.4.1 所示。BeH_2 的分子轨道由 Be 原子的价轨道 $2s$ 和 $2p$ 以及两个 H 原子：H_a 和 H_b 的价轨道 $1s_a$ 和 $1s_b$ 共同组成。

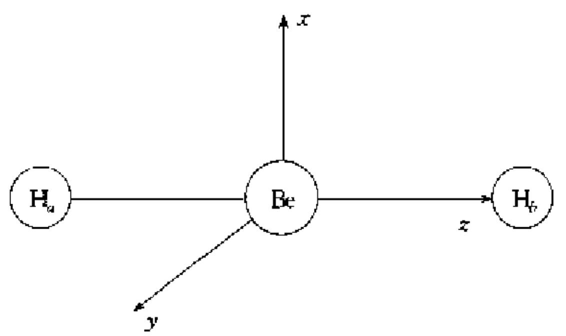


图3.4.1 BeH_2分子的坐标

对于多原子分子 AX_n，为了形成分子轨道，首先需要将 X 原子轨道进行线性组合，使其和中心原子的轨道对称匹配。

在 BeH_2 这个例子中，H 原子的 $1s_a$ 和 $1s_b$ 只有两种线性组合：

$$1s_a + 1s_b \quad 和 \quad 1s_a - 1s_b$$

其中，$1s_a + 1s_b$ 和 Be 原子的 $2s$ 轨道对称性匹配，可以组合形成成键分子轨道和反键分子轨道：

$$\sigma_s = c_1[2s(\text{Be})] + c_2[1s_a + 1s_b],\ c_2 > c_1 \tag{3.4.1}$$

$$\sigma_s^* = c_1'[2s(\text{Be})] - c_2'[1s_a + 1s_b],c_1' > c_2' \tag{3.4.2}$$

另外，$1s_a - 1s_b$ 和 Be 原子的 $2p_z$ 轨道对称性匹配，有着净的叠加，可形成 1 个成键分子轨道和 1 个反键分子轨道：

$$\sigma_z = c_3[2p_z(\text{Be})] + c_4[1s_a - 1s_b],\ c_4 > c_3 \tag{3.4.3}$$

$$\sigma_z^* = c_3'[2p_z(\text{Be})] - c_4'[1s_a - 1s_b],\ c_3' > c_4' \tag{3.4.4}$$

而 Be 原子上的 $2p_x$ 和 $2p_y$ 轨道和 $1s_a$ 或 $1s_b$（或它们的线性组合）没有净的叠加，因此它们是非键轨道：

$$\pi_x^n = 2p_x(\text{Be})$$

$$\pi_y^n = 2p_y(\text{Be}) \tag{3.4.5}$$

这样，由 6 个原子轨道（Be 原子上的 $2s$ 和 3 个 $2p$ 轨道及 2 个 H 原子上的 $1s$ 轨道）共同组成 6 个分子轨道（σ_s，σ_s^*，σ_z，σ_z^*，π_x^n 和 π_y^n）。注意这些分子轨道均具有离域性质，例如 1 个电子占据 σ_s 轨道，它的几率密度扩展到全部 3 个原子。表 3.4.1 列出 BeH_2 分子轨道由 Be 和 H 的原子轨道组成的情况。

表 3.4.1 BeH_2 的分子轨道形成情况

Be 的轨道	H_a 和 H_b 的轨道	分子轨道
$2s$	$1s_a+1s_b$	σ_s、σ_s^*
$2p_z$	$1s_a-1s_b$	σ_z、σ_z^*
$2p_x$	—	π_x^n
$2p_y$	—	π_y^n

BeH_2 分子轨道的能级图示于图 3.4.2 中。这个图的构建情况可理解如下：Be 原子的 $2s$ 和 $2p$ 轨道示于图的左边，$2p$ 能级高于 $2s$；H_a 和 H_b 的 $1s$ 能级示于右边；H 的 $1s$ 轨道能级低于 Be 的 2s，这是因为 Be 的电正性高于 H。有关分子轨道，包括成键轨道，非键轨道和反键轨道示于中间部分。和通常的情况相同，成键轨道能级低于原子轨道，而相应的反键轨道能级高于原子轨道。非键轨道能级与组成它的原子轨道相同。由于 BeH_2 有 4 个价电子，所以它的电子组态为 $\sigma_s^2\sigma_z^2$，按这种描述的方法，两个电子对键是离域于 3 个原子之间。

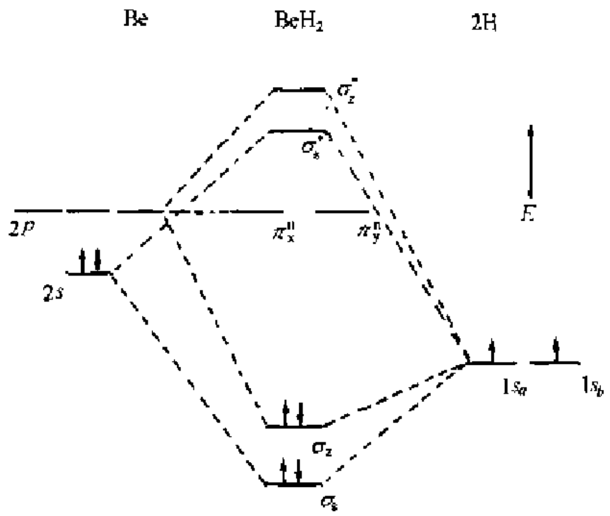


图 3.4.2 BeH_2 分子轨道的能级

从分子轨道法处理 BeH_2 所得的结论可看出：两个成键轨道 σ_s 和 σ_z 有着不同的形状和不同的能级。这和我们对 BeH_2 直觉地认为应有两个相同键长和相同键能的 Be—H 键相反，但不论怎样，这却是离域分子轨道给我们提供的图像。

3.4.2 线性三原子分子的杂化理论

如果我们希望用定域的二电子键描述 BeH_2 的成键，这个分子的 4 个价电子应处于两个等同的成键轨道，这时可用杂化理论，它是价键模型主要组成部分。对 AX_n 体系，杂化理论先将 A 的原子轨道进行线性组合，便可组成直接指向 X 原子的杂化轨道。对 BeH_2 三原子分子，将 Be 原子的 $2s$ 和 $2p_z$ 进行杂化，而 $2p_x$ 和 $2p_y$ 不参加，则：

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(2s + 2p_z) \tag{3.4.6}$$

$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(2s - 2p_z) \tag{3.4.7}$$

这两个杂化轨道指向两个 H 原子如图 3.4.3(a 和 b)所示。这两个杂化轨道很适当地和 H_a 和 H_b 上的 $1s$ 轨道重叠成键，如图 3.4.3(c)，形成两个成键轨道：

$$\psi_1 = c_5\phi_1 + c_6 1s_a, \quad c_6 > c_5 \tag{3.4.8}$$

$$\psi_2 = c_5\phi_2 + c_6 1s_b, \quad c_6 > c_5 \tag{3.4.9}$$

这样就有了两个等同的成键轨道 ψ_1 和 ψ_2，它们是定域轨道：ψ_1 定域在 Be 和 H_a 之间，ψ_2 定域在 Be 和 H_b 之间。即 BeH_2 中的两个成键电子对定域得很好。

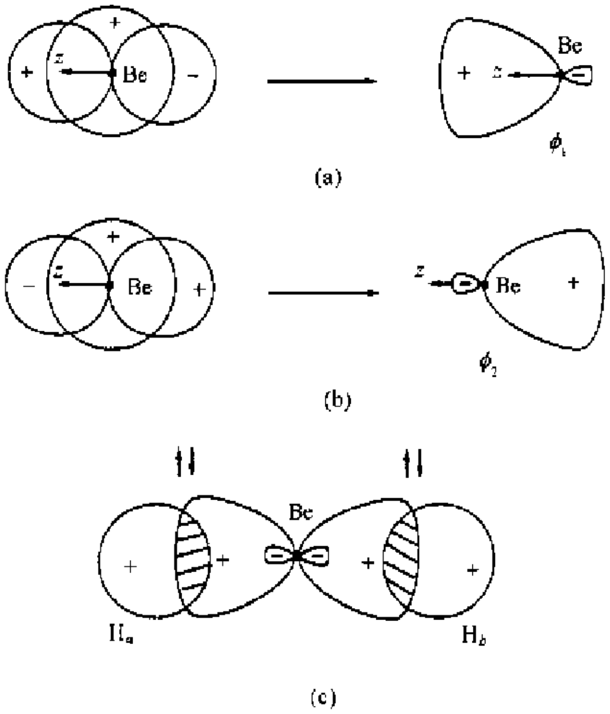


图 3.4.3　两个 sp 杂化轨道的形成(a 和 b)，及 BeH_2 中 sp 杂化轨道和 H_a 及 H_b 重叠成键的情况(c)

3.4.3　CO_2

CO_2 分子既有 σ 键又有 π 键，分子的坐标系示于图 3.4.4 中。参加成键的原子轨道，对 C 原子有 $2s$ 和 $2p$，对 O 原子有 $2p$ 轨道。

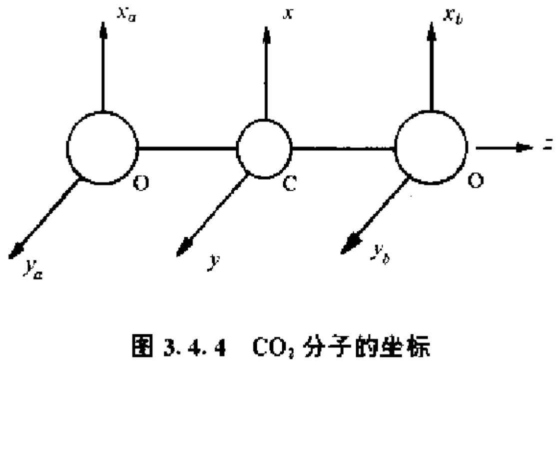


图 3.4.4　CO_2 分子的坐标

CO_2 分子中 σ 键的形成和 BeH_2 相似，只要用 O 原子的 $2p_z$ 轨道代替 BeH_2 分子中 H 原子的 $1s$ 轨道即可，这时 σ 轨道的波函数如下：

$$\sigma_s = c_7 \cdot 2s(\mathrm{C}) + c_8[2p_z(a) + 2p_z(b)],\ c_7 > c_8 \tag{3.4.10}$$

$$\sigma_s^* = c_7' \cdot 2s(\mathrm{C}) - c_8'[2p_z(a) + 2p_z(b)],\ c_8' > c_7' \tag{3.4.11}$$

$$\sigma_z = c_9 \cdot 2p_z(\mathrm{C}) + c_{10}[2p_z(a) - 2p_z(b)],\ c_{10} > c_9 \tag{3.4.12}$$

$$\sigma_z^* = c_9' \cdot 2p_z(\mathrm{C}) - c_{10}'[2p_z(a) - 2p_z(b)],\ c_9' > c_{10} \tag{3.4.13}$$

π 分子轨道由 C 原子和 O 原子的 $2p_x$ 和 $2p_y$ 轨道形成。和前面所述相同，先对 O 原子的 $2p_x(a)$ 和 $2p_x(b)$ 进行线性组合，得：

$$2p_x(a) + 2p_x(b) \tag{3.4.14}$$

$$2p_x(a) - 2p_x(b) \tag{3.4.15}$$

再和中心 C 原子的 $2p_x$ 轨道叠加，形成 π 分子轨道，如图 3.4.5(a)。由于 $2p_x$ 和 $2p_y$ 的等同性，可得 x 和 y 两个方向的 π 分子轨道如下：

$$\pi_x = c_{11} \cdot 2p_x(\mathrm{C}) + c_{12}[2p_x(a) + 2p_x(b)],\ c_{12} > c_{11} \tag{3.4.16}$$

$$\pi_x^* = c_{11}' \cdot 2p_x(\mathrm{C}) - c_{12}'[2p_x(a) + 2p_x(b)],\ c_{11}' > c_{12}' \tag{3.4.17}$$

$$\pi_y = c_{11} \cdot 2p_y(\mathrm{C}) + c_{12}[2p_y(a) + 2p_y(b)],\ c_{12} > c_{11} \tag{3.4.18}$$

$$\pi_y^* = c_{11}' \cdot 2p_y(\mathrm{C}) - c_{12}'[2p_y(a) + 2p_y(b)],\ c_{11}' > c_{12} \tag{3.4.19}$$

另一方面，(3.4.15)式的组合轨道和 $2p_x(c)$ 叠加互相抵消，如图 3.4.5(b)，所以它是非键轨道。同理由于 y 方向和 x 方向的等同性，得非键分子轨道为：

$$\pi_x^n = 2p_x(a) - 2p_x(b) \tag{3.4.20}$$

$$\pi_y^n = 2p_y(a) - 2p_y(b) \tag{3.4.21}$$

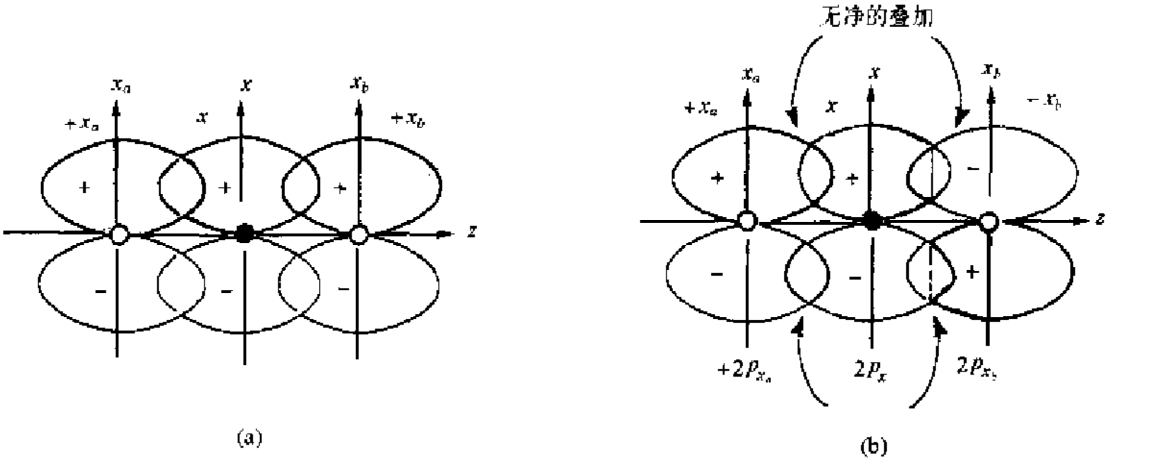


图 3.4.5　CO_2 分子中：(a) π_x 分子轨道的形成；(b) π_x^n 非键轨道与 C 的原子轨道不配合

表 3.4.2 列出 CO_2 中分子轨道的构建情况。注意全部的成键和反键分子轨道的形成都涉及三个原子，而两个非键轨道则没有 C 的原子轨道参与。

表 3.4.2 CO_2 分子中分子轨道构建情况

C 的轨道	O_a 和 O_b 的轨道	分子轨道
$2s$	$2p_z(a)+2p_z(b)$	σ_s, σ_s^*
$2p_z$	$2p_z(a)-2p_z(b)$	σ_z, σ_z^*
$2p_x$	$2p_x(a)+2p_x(b)$	π_x, π_x^*
$2p_y$	$2p_y(a)+2p_y(b)$	π_y, π_y^*
—	$2p_x(a)-2p_x(b)$	π_x^n
—	$2p_y(a)-2p_y(b)$	π_y^n

CO_2 分子轨道能级图示于图 3.4.6 中。注意 O 原子的 $2s$ 和 $2p$ 轨道的能级比相应的 C 原子轨道的能级低。CO_2 分子有 16 个价电子，其电子组态为：

$$(2s_a)^2(2s_b)^2\sigma_s^2\,\sigma_z^2(\pi_x=\pi_y)^4(\pi_x^n=\pi_y^n)^4$$

所以 CO_2 分子有 2 个 σ 键，2 个 π 键，有 4 个非键电子对处在 2 个 O 原子上。

利用杂化理论或价键理论对 CO_2 中化学键的描述，示于图 3.4.7 中。它和分子轨道描述的图形总体上是一致的，也是两个 σ 键，两个 π 键，每个 O 原子上有两对孤对电子。主要的差别在于价键的描述中全部化学键都是二中心二电子键，是定域于两个原子间的化学键，它的图像准确地和 Lewis 结构相同：

$$:\ddot{O}=C=\ddot{O}:$$

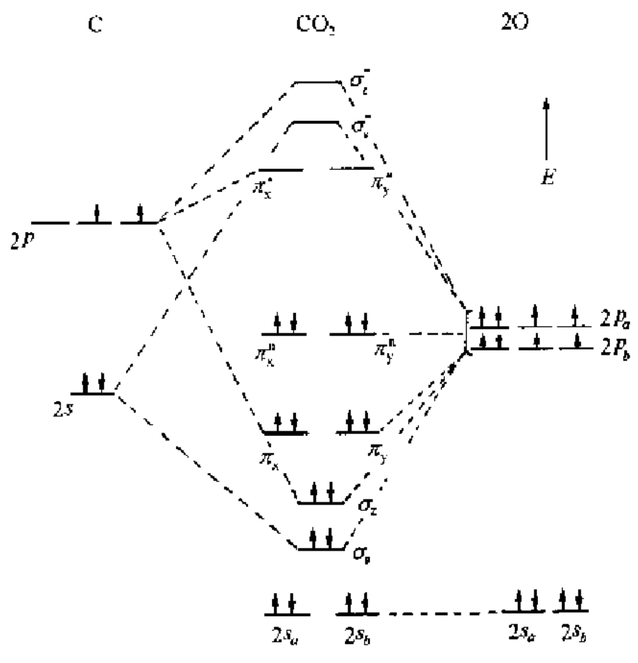


图 3.4.6 CO_2 分子轨道能级图

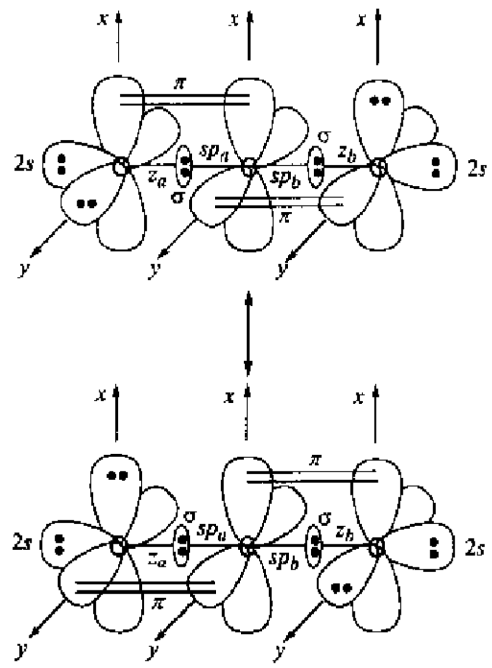


图 3.4.7 价键理论对 CO_2 结构的描述

3.4.4 sp^n 杂化轨道

1. sp 杂化轨道

对于 sp^n 杂化轨道的构建，可先从 s 轨道和 p_z 轨道杂化形成的 sp 杂化轨道出发来理解。sp 杂化轨道形成两个等同的杂化轨道，一个指向 $+z$，一个指向 $-z$，根据(3.4.6)和(3.4.7)，

可将波函数写成矩阵表达式：

$$\begin{vmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} s \\ p_z \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a & b \\ c & d \end{vmatrix} \begin{vmatrix} s \\ p_z \end{vmatrix} \qquad (3.4.22)$$

由这 2×2 系数矩阵式，可以了解这些系数之间具有下列关系：

(a) 由于每个原子轨道都完全地用于杂化轨道的构成，可得：

$a^2+c^2=1$ 和 $b^2+d^2=1$

(b) 根据杂化轨道的归一性，可得：

$a^2+b^2=1$ 和 $c^2+d^2=1$

(c) 根据杂化轨道间的正交性，可得：

$ac+bd=0$

2. sp^2 杂化轨道

如果用一个 s 轨道和 p_x 及 p_y 轨道形成等性的杂化轨道 ϕ_1、ϕ_2 和 ϕ_3，这些轨道处在 xy 平面，相互间夹角为 120°，波函数的矩阵表达式的一般形式为：

$$\begin{vmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a & b & c \\ d & e & f \\ g & j & k \end{vmatrix} \begin{vmatrix} s \\ p_x \\ p_y \end{vmatrix} \qquad (3.4.23)$$

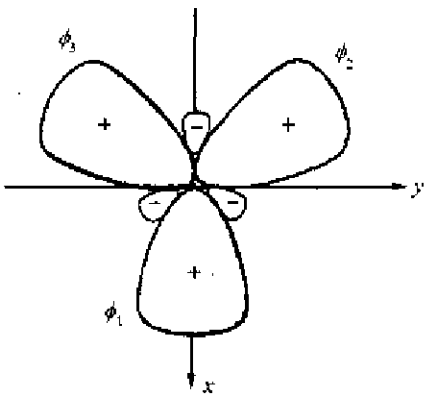


图 3.4.8 sp^2 杂化轨道的取向

若规定 ϕ_1 处在 x-轴，如图 3.4.8 所示，系数之间具有下列关系：

(a) 根据 s 轨道平均地参与形成 3 个 sp^2 杂化轨道，可得：

$$a^2=d^2=g^2=1/3 \qquad (3.4.24)$$

或

$$a=d=g=1/\sqrt{3} \qquad (3.4.25)$$

(b) 根据 ϕ_1 处在 x 轴上，p_y 对 ϕ_1 不可能有贡献，可得：

$$c=0 \qquad (3.4.26)$$

(c) 由前面所得的 a，c 值及 $a^2+b^2+c^2=1$，可得：

$$b=\sqrt{2/3} \qquad (3.4.27)$$

(d) p_x 对 ϕ_2 和 ϕ_3 的贡献相等，以及 $b^2+e^2+j^2=1$，可得：

$$e=j=-1/\sqrt{6} \qquad (3.4.28)$$

(e) p_y 对 ϕ_2 和 ϕ_3 的贡献相等，但 $f>0$ 而 $k<0$，以及 $c^2+f^2+k^2=1$，可得：

$$f = 1/\sqrt{2} \tag{3.4.29}$$

$$k = -1/\sqrt{2} \tag{3.4.30}$$

将所得系数集中起来，得：

$$\begin{vmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1/\sqrt{3} & \sqrt{2/3} & 0 \\ 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{2} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} s \\ p_x \\ p_y \end{vmatrix} \tag{3.4.31}$$

系数的正确性可用多种方法检验，例如，由 $\int \phi_1\phi_2 d\tau = 0$，可得：

$$ad + be + cf = 0 \tag{3.4.32}$$

同样，ϕ_2 和 y 轴的夹角 θ 可计算得到：

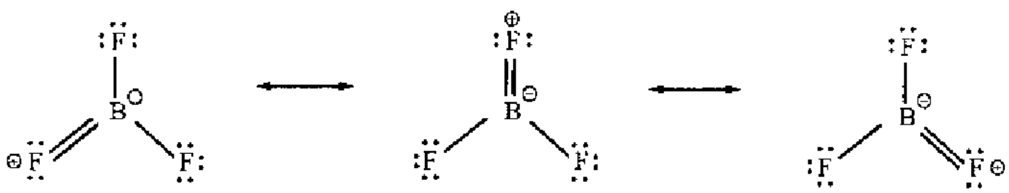
$$\theta = \tan^{-1}\left(\frac{1/\sqrt{6}}{1/\sqrt{2}}\right) = \tan^{-1}\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right) = 30° \tag{3.4.33}$$

为了证明 ϕ_1，ϕ_2 和 ϕ_3 是互相等同的，可计算它们的杂化指数，看出它们的指数是一样的。杂化轨道的杂化指数 n 定义为：

$$n = \frac{p\text{ 轨道的集居数}}{s\text{ 轨道的集居数}} = \frac{\sum |p\text{ 轨道的系数}|^2}{|s\text{ 轨道的系数}|^2} \tag{3.4.34}$$

由于 ϕ_1，ϕ_2 和 ϕ_3 为等性杂化，它们的 n 都应等于 2。在 BeH_2 分子中 sp 杂化，$n=1$。

BF_3 分子可用 sp^2 杂化成键来解释，它有三种共振结构，每种都有 3 个 σ 键和 1 个 π 键。σ 键由 B 原子的 sp^2 杂化轨道和 F 原子的 p_z 轨道叠加形成。其共振结构式可表达如下：



每个 B—F 键的键级为 $1\frac{1}{3}$，FBF 键角为 120°，这和实验测定的结果相符合。

3. sp^3 杂化轨道

对于 sp^3 杂化轨道早已知道杂化轨道间的夹角约为 109°，这键角 θ 可准确地计算得到（见图 3.4.9）：

$$\theta = \cos\left(-\frac{1}{3}\right) = 109.4712°$$

CH_4 分子中 C 原子的 4 个杂化轨道按立方体面对角线方向定向，如图 3.4.9 所示。这时很容易地写出矩阵表达式：

$$\begin{vmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1/2 & 1/2 & 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & -1/2 & -1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 & -1/2 & -1/2 \\ 1/2 & -1/2 & 1/2 & -1/2 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} s \\ p_x \\ p_y \\ p_z \end{vmatrix} \tag{3.4.35}$$

当然需要用波函数的正交性等方法来加以检验。这 4 个 sp^3 杂化轨道直接指向正四面体的 4 个顶点，分别和 H 原子的 $1s$ 轨道叠加成键。

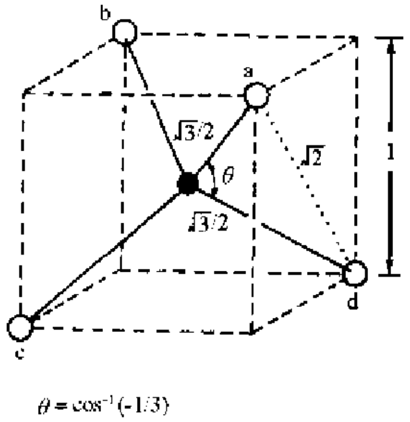


图 3.4.9　正四面体角的测定

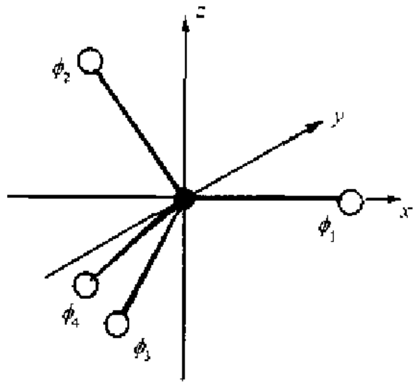


图 3.4.10　sp^3 杂化的另一种坐标系

如果改变坐标系取向，4 个 sp^3 杂化轨道采用图 3.4.10 所示的坐标系，则矩阵行列式可写为：

$$\begin{vmatrix}\phi_1\\ \phi_2\\ \phi_3\\ \phi_4\end{vmatrix}=\begin{vmatrix}1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 & 0\\ 1/2 & -1/2\sqrt{3} & 0 & \sqrt{2/3}\\ 1/2 & -1/2\sqrt{3} & -1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{6}\\ 1/2 & -1/2\sqrt{3} & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{6}\end{vmatrix}\begin{vmatrix}s\\ p_x\\ p_y\\ p_z\end{vmatrix}\tag{3.4.36}$$

有趣的是：这种坐标系正是 1931 年 L. Pauling 在他首次构建 sp^3 杂化轨道所采用的坐标。

下面以 H_2O 分子为例，讨论在一个原子中有一种以上杂化轨道的情况。图 3.4.11 中 ϕ_1 和 ϕ_2 是孤对电子占据的杂化轨道，ϕ_3 和 ϕ_4 是和 H 原子 $1s$ 轨道叠加成键的杂化轨道。如果 ϕ_1 的 s 轨道的系数为$\sqrt{a/2}$，那么其他轨道的系数就可以按 a 表达出来，如下所示：

$$\begin{vmatrix}\phi_1\\ \phi_2\\ \phi_3\\ \phi_4\end{vmatrix}=\begin{vmatrix}\sqrt{\frac{a}{2}} & \sqrt{\frac{1}{2}} & \sqrt{\frac{1}{2}-\frac{a}{2}} & 0\\ \sqrt{\frac{a}{2}} & -\sqrt{\frac{1}{2}} & \sqrt{\frac{1}{2}-\frac{a}{2}} & 0\\ \sqrt{\frac{1}{2}-\frac{a}{2}} & 0 & -\sqrt{\frac{a}{2}} & \sqrt{\frac{1}{2}}\\ \sqrt{\frac{1}{2}-\frac{a}{2}} & 0 & -\sqrt{\frac{a}{2}} & -\sqrt{\frac{1}{2}}\end{vmatrix}\begin{vmatrix}s\\ p_x\\ p_y\\ p_z\end{vmatrix}\tag{3.4.37}$$

而 ϕ_1 和 ϕ_2 间的夹角 α 以及 ϕ_3 和 ϕ_4 间的夹角 β 可推得如下：

$$\cot(\alpha/2)=\sqrt{\left(\frac{1}{2}-\frac{a}{2}\right)\Big/\left(\frac{1}{2}\right)}=\sqrt{1-a}\tag{3.4.38}$$

$$\cot(\beta/2)=\sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)\Big/\left(\frac{1}{2}\right)}=\sqrt{a}\tag{3.4.39}$$

或

$$\cot^2(\alpha/2)+\cot^2(\beta/2)=1\tag{3.4.40}$$

实验测得 $\beta=\angle HOH=104.5°$，所以

$$\alpha = 109.1° \quad (3.4.41)$$

这个数值符合 VSEPR 理论的结果，即水分子中孤对电子间的夹角应大于键对电子间的夹角。

键对电子和孤对电子所占轨道的杂化指数 n_b 和 n_l 可表达如下：

$$n_l = n_1 = n_2 = \left(1 - \frac{a}{2}\right)\Big/\left(\frac{a}{2}\right) = (2-a)/a$$

或

$$a = 2/(n_l + 1) \quad (3.4.42)$$

$$n_b = n_3 = n_4 = \left(\frac{1}{2} + \frac{a}{2}\right)\Big/\left(\frac{1}{2} - \frac{a}{2}\right) = (1+a)/(1-a)$$

或

$$a = (n_b - 1)/(n_b + 1) \quad (3.4.43)$$

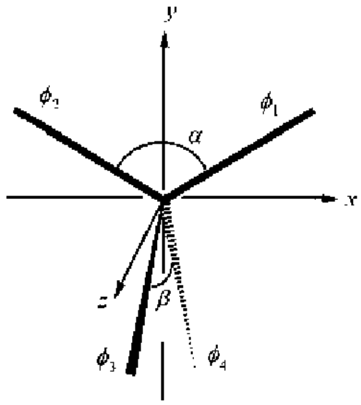


图 3.4.11 H_2O 分子杂化轨道坐标图

（孤对电子占据 ϕ_1 和 ϕ_2，O—H 键电子占据 ϕ_3 和 ϕ_4）

最后，还可推出 β 与系数 a 的关系：

$$\cos\beta = \cos^2(\beta/2) - \sin^2(\beta/2) = \left(\frac{a}{2}\right)\Big/\left(\frac{1}{2}+\frac{a}{2}\right) - \left(\frac{1}{2}\right)\Big/\left(\frac{1}{2}-\frac{a}{2}\right) = (a-1)/(a+1) \quad (3.4.44)$$

由方程(3.4.43)得：

$$\cos\beta = -1/n_b \quad 或 \quad n_b = -\sec\beta \quad (3.4.45)$$

对于 H_2O 分子，$\beta = 104.5°$，$n_b = 3.994$，$n_l = 2.336$，$a = 0.600$。

需要指出上述这种处理方法是假定 O—H 键是“直的”，即杂化轨道 ϕ_3 和 ϕ_4 直接指向 H 原子。

3.4.5 原子的共价半径

共价键的基本特征是原子间通过原子轨道叠加成键。各种原子的结构有其特征性，两个原子间形成的共价键的键长和键能等的数值也和这两个原子有关。根据大量实验测定的数值，由 A 和 B 两个原子形成的共价单键、共价双键和共价叁键的键长，具有一定守恒性，据此可以将统计所得的键长划分成共价半径。例如，C(金刚石)，Si，Ge，Sn(灰锡)晶体中，原子按照 sp^3 杂化轨道相互叠加成共价单键。根据原子间的距离分别为 154，235，245 和 281 pm，即推得 C，Si，Ge 和 Sn 原子的共价单键半径为 77，117，122 和 140 pm，有了这数据，根据 C—O 共价单键的平均键长和电负性的差异，推得 O 原子共价单键半径为 73 pm。表 3.4.3 列出主族元素原子的共价半径。

不同作者列出的共价半径数据可能有差异，特别是对碱金属和碱土金属元素。这是源于影响键长的因素很多，例如：(a) A 和 B 两原子间电负性的差异，使共价键带有极性，即具有一定离子键成分。(b) 原子的配位数不同，键长不同，一般配位数大键长加长。(c) 成键原子周围相邻原子的影响，例如在 13.3.3～13.3.4 节讨论到 C—C 共价单键的键长，变动范围可从 136～164 pm。所以表 3.4.3 所列的数据，一方面是一种参考标准，可用来探讨化合物中键的性质和对化合物性质的影响，但另一方面却不可用来算出一个特定化合物的准确键长。

表 3.4.3 主族元素原子的共价半径(单位：pm)

单键	H 37									H —
	Li 134	Be 111			B 88	C 77	N 74	O 74	F 71	Ne —
	Na 154	Mg 136			Al 125	Si 117	P 110	S 102	Cl 99	Ar —
	K 196	Ca 174	Cu 117	Zn 125	Ga 122	Ge 122	As 122	Se 117	Br 114	Kr 110
	Rb —	Sr 192	Ag 133	Cd 141	In 150	Sn 140	Sb 141	Te 137	I 133	Xe 130
	Cs —	Ba 198	Au 125	Hg 144	Tl 155	Pb 154	Bi 152			
		B	C	N	O	P	S			
双键		79	67	62	60	100	94			
叁键		71	60	55	—	—	—			

3.5 HMO 处理共轭多烯体系

3.5.1 用 Hückel 理论处理 π 共轭体系

HMO(Hückel Molecular Orbital)理论是 1931 年由德国物理学家 E. Hückel(休克尔)提出的一种近似处理法。

共轭多烯的能级框图示于图 3.5.1 中，从这个简图可以看出这些多烯的化学和物理性质主要由点线内的轨道所控制，即由 π 和 π* 分子轨道和非键轨道控制。因此在研究这些化合物的电子结构时，作为一级近似，可以忽略 σ 和 σ* 轨道，而集中研究 π 和 π* 轨道上。

在共轭多烯分子中，每个 C 原子贡献一个 p 轨道和一个电子共同形成体系的 π 键，如图 3.5.2 所示。所以分子轨道的一般形式为：

$$\psi = \sum c_i\phi_i = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \cdots + c_n\phi_n \tag{3.5.1}$$

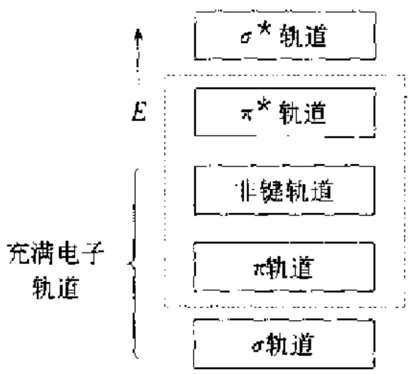


图3.5.1 共轭多烯分子轨道能级框图
(注意非键轨道不一定存在)

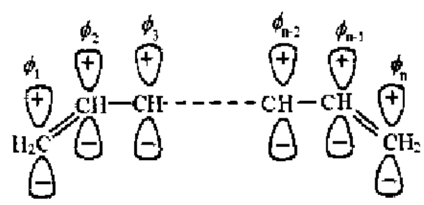


图 3.5.2 共轭多烯分子中 π 原子轨道

如用变分法测定系数，首先要解 $n\times n$ 久期行列式：

$$\begin{vmatrix} H_{11}-ES_{11} & H_{12}-ES_{12} & \cdots & H_{1n}-ES_{1n} \\ H_{12}-ES_{12} & H_{22}-ES_{22} & \cdots & H_{2n}-ES_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ H_{1n}-ES_{1n} & H_{2n}-ES_{2n} & \cdots & H_{nn}-ES_{nn} \end{vmatrix} = 0 \tag{3.5.2}$$

不同的近似方法意味着采用不同的方法计算积分 H_{ij}和 S_{ij}，由 Hückel 首先提出来的近似法可能是最简单的一种方法，这方法作下列假定：

(a) $S_{ij}=\delta_{ij}$，即 $i=j$ 时，$S_{ij}=1$；$i\neq j$ 时，$S_{ij}=0$。

(b) $H_{ii}=\alpha$，H_{ii}称为库仑积分，每个相同原子都有等同的值，注意 $\alpha<0$。

(c) $H_{ij}=\beta$，当 ϕ_i 和 ϕ_j 是相邻的原子轨道。H_{ij}称为共振积分，注意 $\beta<0$。

(d) $H_{ij}=0$，当 ϕ_i 和 ϕ_j 不是相邻的原子轨道。

注意假定(a)是极其"偏激"的，因为它忽略了原子轨道重叠成键的基本原理。解出方程(3.5.2)中的 E 之后，再将每个 E 值代入下列久期方程，可定出系数 c_i 值：

$$\begin{cases} (H_{11} - ES_{11})c_1 + (H_{12} - ES_{12})c_2 + \cdots + (H_{1n} - ES_{1n})c_n = 0 \\ (H_{12} - ES_{12})c_1 + (H_{22} - ES_{22})c_2 + \cdots + (H_{2n} - ES_{2n})c_n = 0 \\ \cdots\cdots\cdots \\ (H_{1n} - ES_{1n})c_1 + (H_{2n} - ES_{2n})c_2 + \cdots + (H_{nn} - ES_{nn})c_n = 0 \end{cases} \tag{3.5.3}$$

下面介绍 Hückel 理论应用于乙烯和丁二烯的情况：

1. 乙烯

将 Hückel 近似应用于乙烯的 π 体系，它参加形成 π 键的两个原子轨道示于图 3.5.3 中，其久期行列式为：

$$\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta \\ \beta & \alpha-E \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0 \tag{3.5.4}$$

式中 $x=(\alpha-E)/\beta$。解(3.5.4)式得 $x=\pm1$，这时其能量 E 分别为：

$$E_1 = \alpha + \beta = E(\pi) \tag{3.5.5}$$

$$E_2 = \alpha - \beta = E(\pi^*),(E_1 < E_2) \tag{3.5.6}$$

将 E_1 和 E_2 代入下列久期方程：

$$\begin{cases} (\alpha-E)c_1 + \beta c_2 = 0 \\ \beta c_1 + (\alpha-E)c_2 = 0 \end{cases} \tag{3.5.7}$$

解之，得 c_1 和 c_2，即得到分子轨道波函数。

$$当\ E = E_1,\psi_1 = \psi(\pi) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_2) \tag{3.5.8}$$

$$当\ E = E_2,\psi_2 = \psi(\pi^*) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_2) \tag{3.5.9}$$

两个 π 电子占据 $\psi(\pi)$成键分子轨道，得 π 键的能量：

$$E_\pi = 2\alpha + 2\beta \tag{3.5.10}$$

图 3.5.4 示出这种非常简单的能级图。注意在这种近似处理中，成键效应等于反键效应。这是由于假定 $S_{ij}=0(i\neq j$ 时)，即轨道间没有重叠的结果。

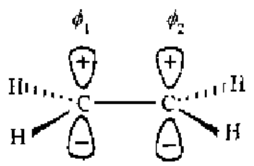


图 3.5.3 乙烯分子中的 π 轨道

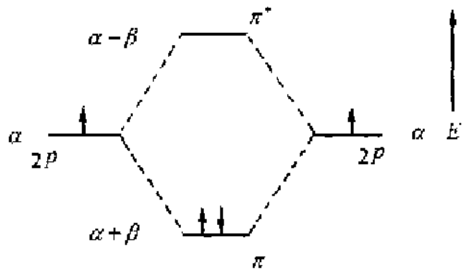


图 3.5.4 乙烯分子轨道能级图

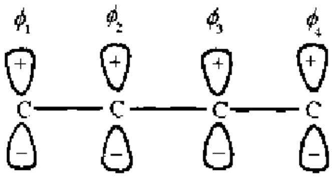


图 3.5.5 丁二烯分子中的 π 轨道

2. 丁二烯

丁二烯分子中参加形成 π 键的原子轨道示于图 3.5.5 中。这个体系的久期行列式为：

$$\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha-E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha-E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha-E \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0, x = \frac{\alpha-E}{\beta} \tag{3.5.11}$$

展开这个行列式，得：

$$x^4 - 3x^2 + 1 = 0$$

解之得：

$$x = (\pm\sqrt{5} \pm 1)/2 = \pm 1.618, \pm 0.618 \tag{3.5.12}$$

下面利用所解得的 x，去求算系数 c_i。表 3.5.1 列出丁二烯分子中 π 分子轨道的能级和波函数。波函数的图形示于图 3.5.6 中。注意波函数中节点的数目增加，它的能量也在增加。由于基态时 4 个 π 电子填入 ψ_1 和 ψ_2，所以 π 轨道的能量为：

表 3.5.1 丁二烯分子中 π 轨道的 Hückel 能量和波函数

x	能量 E	波函数 ψ
1.618	$E_4=\alpha-1.618\beta$	$\psi_4(\pi^*)=0.372\phi_1-0.602\phi_2+0.602\phi_3-0.372\phi_4$
0.618	$E_3=\alpha-0.618\beta$	$\psi_3(\pi^*)=0.602\phi_1-0.372\phi_2-0.372\phi_3+0.602\phi_4$
−0.618	$E_2=\alpha+0.618\beta$	$\psi_2(\pi)=0.602\phi_1+0.372\phi_2-0.372\phi_3-0.602\phi_4$
−1.618	$E_1=\alpha+1.618\beta$	$\psi_1(\pi)=0.372\phi_1+0.602\phi_2+0.602\phi_3+0.372\phi_4$

$$\begin{aligned} E_\pi &= 2(\alpha + 1.618\beta) + 2(\alpha + 0.618\beta) \\ &= 4\alpha + 4.472\beta \end{aligned} \tag{3.5.13}$$

如果丁二烯 4 个 π 电子定域在两个 C═C 双键，从式(3.5.10)，这时的能量应为：

$$2(2\alpha + 2\beta) = 4\alpha + 4\beta \tag{3.5.14}$$

对比(3.5.13)和(3.5.14)两式可见，允许 π 电子离域，就使体系能量降低。这种使体系稳定而降低的能量称为离域能(DE)。丁二烯的离域能为：

$$\begin{aligned} DE &= 4\alpha + 4.472\beta - 4\alpha - 4\beta \\ &= 0.472\beta < 0 \end{aligned} \tag{3.5.15}$$

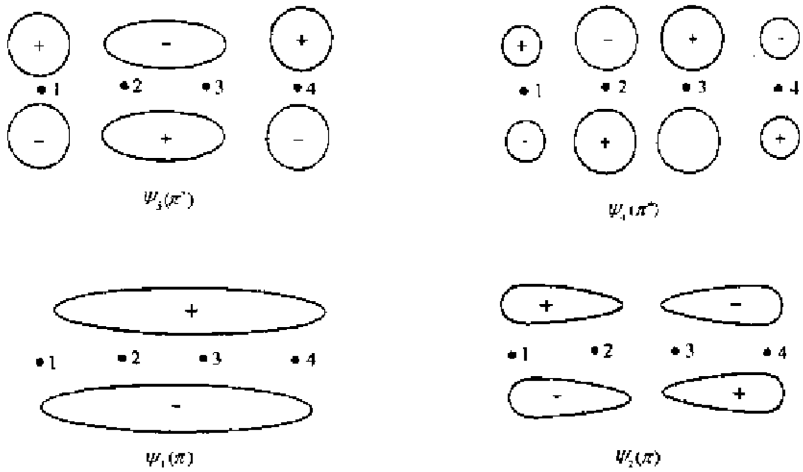
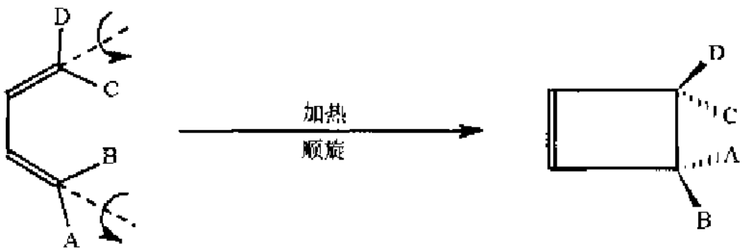


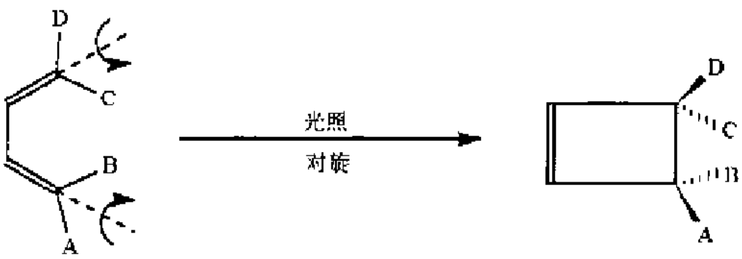
图 3.5.6　丁二烯分子中 π 和 π* 分子轨道

3.5.2　Woodward-Hoffmann 和 Fukui 理论

示于图 3.5.6 中的丁二烯的分子轨道，可以用来预示或合理地阐明化合物发生化学反应的历程。例如，通过实验发现下面两个反应在不同条件下可得到不同的产物：



(3.5.16)



(3.5.17)

在 1965 年，美国化学家 R. B. Woodward 和 R. Hoffmann 提出"轨道对称守恒原理" Woodward-Hoffmann 规则和日本化学家 K. Fukui 提出的"前线轨道理论"，可以很好地解释这些反应的历程和所得的产物，也可以解释其他化学反应。这些理论认为：一个化合物发生化学反应的历程是被最高占据轨道(HOMO)所控制。对于加热环化反应，如(3.5.16)所示的反应是"基态化学"的反应，这时丁二烯的 HOMO 是 ψ_2。反之，光照环化反应，如(3.5.17)所示的反应是"激发态化学"的反应，这时丁二烯的 HOMO 是 ψ_3。

丁二烯 ψ_2 的端基原子轨道 ϕ_1 和 ϕ_4 的正负号取向相反。当按照(3.5.16)式进行顺旋反应时，正好使 ϕ_1 和 ϕ_4 进行同号叠加而成键，如图 3.5.7 右边所示。若进行对旋反应，则 ϕ_1 和 ϕ_4 的异号轨道相遇而形成反键，如图 3.5.7 左边所示。所以在加热条件下，丁二烯发生的是顺旋环

化反应。

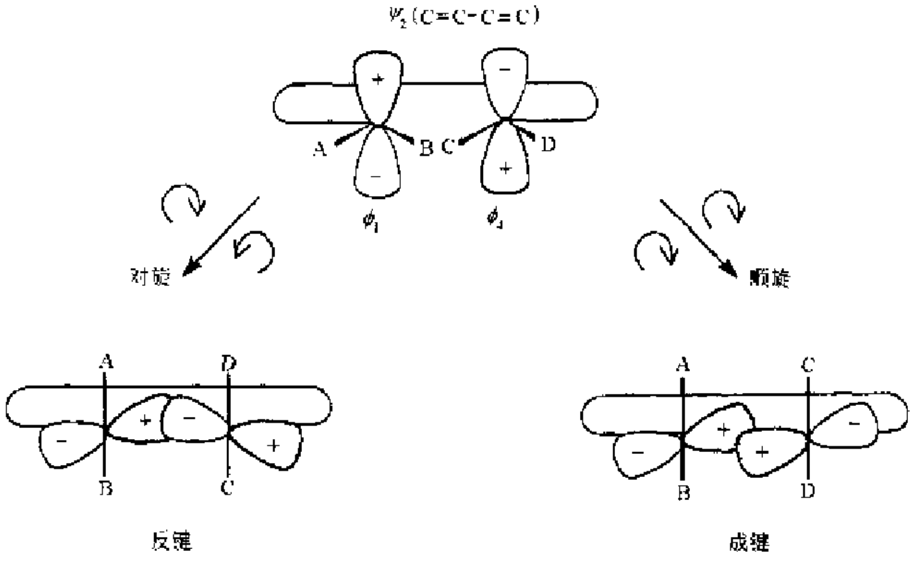


图 3.5.7 丁二烯加热环化：以顺旋方式成键

相反地，丁二烯 ψ_3 的端基原子轨道 ϕ_1 和 ϕ_4 的正负号取向相同，当按照(3.5.17)式进行对旋反应时，正好使 ϕ_1 和 ϕ_4 同号叠加而成键，如图 3.5.8 左边所示；而顺旋反应产生反键作用，如图 3.5.8 右边所示。所以，丁二烯在光照条件下，电子激发到 ψ_3，反应按对旋形式进行。

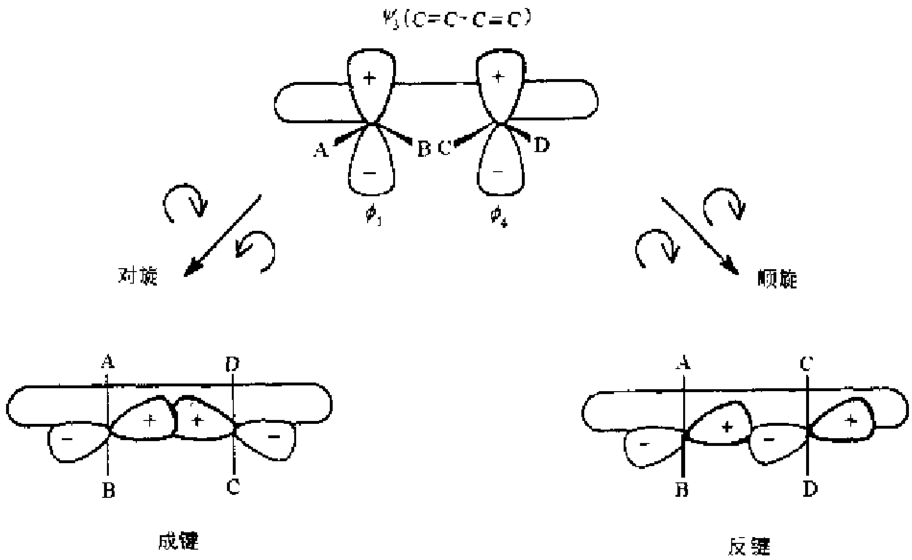
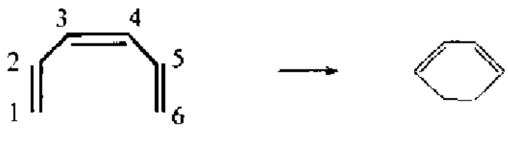


图 3.5.8 丁二烯光照环化：以对旋方式成键

将上述理论用于 1,3,5-己三烯的环化反应：



(3.5.18)

可以明确合理地阐述它反应机理。己三烯的久期行列式为：

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0, x = \frac{\alpha-E}{\beta} \tag{3.5.19}$$

按前述方法解出 x,E 和 ψ,所得结果列于表 3.5.2 中。

表 3.5.2 在 1,3,5-己三烯分子中 π 分子轨道的 Hückel 能量和波函数

x	能量 E	波函数 ψ	节点数
1.802	$\alpha-1.802\beta$	$\psi_6=0.232\phi_1-0.418\phi_2+0.521\phi_3-0.521\phi_4+0.418\phi_5-0.232\phi_6$	5
1.247	$\alpha-1.247\beta$	$\psi_5=0.418\phi_1-0.521\phi_2+0.232\phi_3+0.232\phi_4-0.521\phi_5+0.418\phi_6$	4
0.445	$\alpha-0.445\beta$	$\psi_4=0.521\phi_1-0.232\phi_2-0.418\phi_3+0.418\phi_4+0.232\phi_5-0.521\phi_6$	3
−0.445	$\alpha+0.445\beta$	$\psi_3=0.521\phi_1+0.232\phi_2-0.418\phi_3-0.418\phi_4+0.232\phi_5+0.521\phi_6$	2
−1.247	$\alpha+1.247\beta$	$\psi_2=0.418\phi_1+0.521\phi_2+0.232\phi_3-0.232\phi_4-0.521\phi_5-0.418\phi_6$	1
−1.802	$\alpha+1.802\beta$	$\psi_1=0.232\phi_1+0.418\phi_2+0.521\phi_3+0.521\phi_4+0.418\phi_5+0.232\phi_6$	0

由表 3.5.2 可以清楚地看出,随着节点数目的增加。轨道的能量在增加。基态时,己三烯分子中 6 个 π 电子占据 ψ_1,ψ_2 和 ψ_3,π 键的能量 E_π 和离域能 DE 分别为:

$$E_\pi = 2(\alpha + 1.802\beta) + 2(\alpha + 1.247\beta) + 2(\alpha + 0.445\beta) = 6\alpha + 6.988\beta$$

$$DE = 6\alpha + 6.988\beta - 3(2\alpha + 2\beta) = 0.988\beta < 0$$

对于己三烯加热和光照时发生的环化反应,分别受 ψ_3 和 ψ_4(HOMO)所控制。图 3.5.9 示出己三烯加热环化采取对旋的方式,而光照环化则采取顺旋的方式。在相同条件下,己三烯的环化方式正好和丁二烯的环化方式相反。

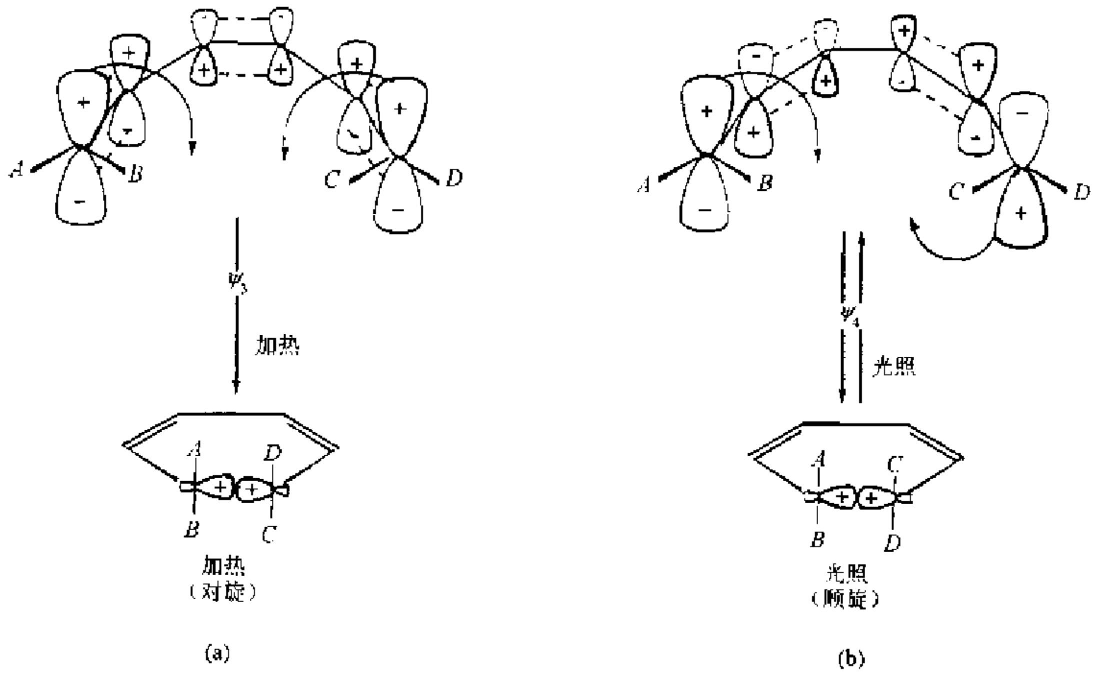


图 3.5.9 1,3,5-己三烯的环化反应(a) 受热环化采取对旋方式,(b) 光照环化采取顺旋方式

参 考 文 献

[1] Herzberg G. *Molecular Spectra and Molecular Structure*. Malabar: Krieger

Ⅰ. *Spectra of Diatomic Molecules*. 1989

Ⅱ. *Infrared and Raman Specfra of Polyatomic Molecules*. 1991

Ⅲ. *Electronic Spectra of Polyatomic Molecules*. 1991

[2] Levine I N. *Quantum Chemistry*. 5th ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 2000

[3] Kuhn H, and Försterling H-D. *Principles of Physical Chemistry: Understanding Molecules, Molecular Assemblies, Supramolecular Machines*. Chichester: Wiley, 2000

[4] Kuchitsu K (ed). *Structure of Free Polyatomic Molecules: Basic Data*. Berlin: Springer-Verlag, 1998

[5] Pauling L. *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry*. 3rd ed. Ithaca, NY: Cornell University Press. 1960

[6] McWeeny R. *Coulson's Valence*. 3rd ed. Oxford: Oxford University Press, 1979

[7] 徐光宪，王祥云。物质结构。第二版。北京：高等教育出版社，1987

[8] 江元生。结构化学。北京：高等教育出版社，1997

[9] 周公度，段连运。结构化学基础。第二版。北京：北京大学出版社，1995

第四章　固体中的化学键

在结构化学的研究和学习中，对物质的气、液、固三态而言，固体物质最为重要。这是由于：第一，现代科学技术赖以发展的各种光学、电学和磁学材料，主要的存在形式是固体物质。第二，现代人们认识物质的结构以及结构和性能间的关系，主要是通过深入研究固体物质而获得，而对液态和气态研究的过程常常是在认识固体结构的基础上，为液态和气态物质的结构提出模型，再深入进行研究。第三，固体中原子间排列位置固定，在一种结构的基础上，可以设法通过掺入其他原子、除去一些原子或者使一些原子发生位移和变形等多种方式予以改造，而获得性质完全不同的材料。第四，固体中原子间可以通过多种型式的化学键结合在一起，物质的多样性源于化学键的多样性。

本章简要地讨论涉及固体中共同存在的一些有关化学键的基本问题：离子键、金属键和能带理论，而在第五章中讨论氢键和分子间作用力，及在第十章中将对一些具体的晶体材料的结构进行讨论。

4.1　固体的化学分类

固体可依据将原子结合在一起的化学键型式适当地分类，如表 4.1.1 所示。

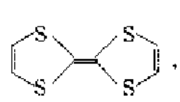
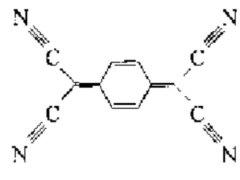
表 4.1.1　简单固体的分类

按化学键型式分类	实　　例
离子型	NaCl，MgO，CaF_2，CsCl
共价型	C（金刚石），SiO_2（硅石）
分子型	S_8，As_4O_6（雌黄），$HgCl_2$，C_6H_6（苯）
金属型	Na，Mg，Fe，Cu，Au

大多数固体含有较复杂的化学键，不能简单地归属于某一种键型，而是由多种型式的化学键将原子结合成固体，表 4.1.2 列出若干实例。

表 4.1.2　由多种型式的化学键将原子结合成固体的一些实例

包含的键型	固体实例
离子键，共价键	ZnS，TiO_2
离子键，共价键，范德华力	CdI_2
离子键，金属键	NbO，TiO_x（$0.75<x<1.25$）
离子键，金属键，范德华力	ZrCl
离子键，共价键，金属键	$K_2Pt(CN)_4Br_{0.3}\cdot 3H_2O$，$(SNBr_x)_\infty$（$0.25<x<1.5$）
共价键，金属键，范德华力	C（石墨）
共价键，氢键	H_2O（冰）
离子键，共价键，金属键，范德华力	TTF：TCNQ*，Tl_2RbC_{60}

* TTF = ，　TCNQ = （四氰代二甲苯醌）

（四硫富瓦烯）

下面就表中所列的实例加以说明。对 ZnS，按 Zn 和 S 的氧化态通常都写成 Zn^{2+} 和 S^{2-}，实际上由 Zn 转移两个电子到 S 是不完全的，所以形式上的 Zn^{2+} 和 S^{2-} 之间的化学键有着相当多的共价键型。同样，对于含高氧化态的金属离子化合物，如 TiO_2 也有着相同的情况。

在层型 CdI_2 结构中，I^- 按六方最密堆积排列，Cd^{2+} 处于堆积的八面体空隙之中，它们之间依靠离子键和共价键结合成无限层形分子。属于两个相邻的层形分子之间的 I 原子，通过范德华力结合。CdI_2 结构如图 10.2.4 所示。

固态 NbO 的结构可看作由 NaCl 型结构有序空缺形成，示于图 10.1.4 中。在 NbO 中的金属原子呈低氧化态，它过多的价电子使原子间通过金属键形成 Nb_6 八面体，这种八面体再由共顶点连接，在三维方向上伸展。NbO 具有优良的导电性。相似情况也在 $TiO_x(0.75<x<1.25)$ 中出现，只是结构中空缺的无序性更大，这时金属原子间的键更为复杂。

固态 ZrCl 的结构可看作先单纯由 Zr 原子或 Cl 原子独立地堆积成密堆积层，再按立方最密堆积的堆积方式 ABCABC 的次序将 Zr 原子层和 Cl 原子层按下面方式堆积而得：

$$\vdots\ Cl_{(A)}Zr_{(B)}Zr_{(C)}Cl_{(A)}\ \vdots\ Cl_{(B)}Zr_{(C)}Zr_{(A)}Cl_{(B)}\ \vdots\ Cl_{(C)}Zr_{(A)}Zr_{(B)}Cl_{(C)}\ \vdots$$

所以 ZrCl 是由 4 层原子堆积成的层型分子。在层中 Zr-Zr 和 Cl-Cl 原子间距离均为 342.4pm。两层 Zr 之间通过金属键结合，Zr-Zr 距离为 308.7pm。这比金属 α-Zr 中 Zr-Zr 距离 320pm 略短一点。Zr-Cl 之间距离为 362.9pm，它们主要依靠离子键，也有部分共价键将两层结合在一起。层型分子之间 Cl⋯Cl 接触距离为 360.7pm，它们依靠范德华力结合。

将 $K_2Pt(CN)_4$ 用 Br_2 进行氧化，可得部分氧化的配位化合物 $K_2Pt(CN)_4Br_{0.3}\cdot 3H_2O$。在该化合物中，平面四方形的 $[Pt(CN)_4]^{1.7-}$ 单元交错地堆积成链状结构。在链中，Pt 原子的 $5d_{z^2}$ 轨道互相叠加，使该晶体沿链方向具有金属键结构特征，并在此方向具有很好的导电性能。图 4.1.1示出 $[Pt(CN)_4]^{1.7-}$ 单元堆叠成一维长链，链中 Pt 原子 $5d_{z^2}$ 轨道叠加在一起的情况。

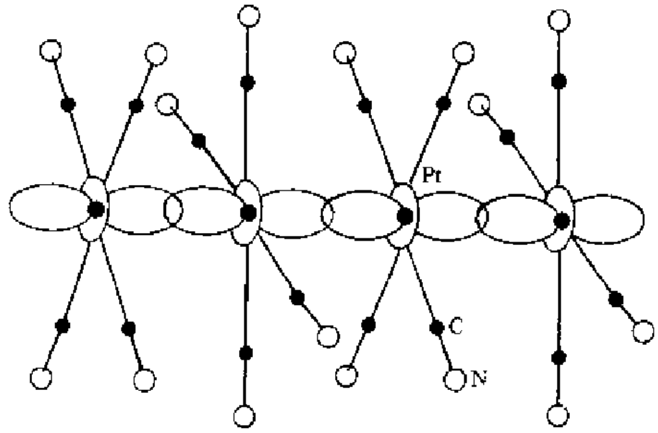


图 4.1.1　在 $K_2Pt(CN)_4Br_{0.3}\cdot 3H_2O$ 晶体结构中，沿着 Pt 原子中心的链 $5d_{z^2}$ 轨道叠加的情况

冰是由 H_2O 分子通过氢键结合形成，有关它的结构和性质将在 15.3.2 节中讨论。

TTF（四硫富瓦烯）和 TCNQ（四氰代二甲苯醌）的 1∶1 加合物是第一个被发现的“分子金属”。它的晶体结构可理解为：TTF 和 TCNQ 首先分别按分子平面互相平行地堆叠，使分子间的 π 轨道互相重叠，形成能带，有着较强的相互作用并具有金属键性质。为了充分利用空间，同一种分子堆叠成“人”字形的层。其次，两种类型分子的堆叠层交替地堆积，形成 π 结合的给体受体加合物 TTF∶TCNQ，如图 4.1.2 所示。每个 TTF 分子 HOMO 上的电子（主要是 S 原

子上的孤对电子)作为电子给体，将 0.69 个电子转移到 TCNQ 的 LUMO 上。电子的转移使层间具有部分离子键性质，而电子从一个能带转移到另一个能带，使得给体和受体都形成部分填充电子的能带，是导致 TTF：TCNQ 加合物具有优良导电性的根源。

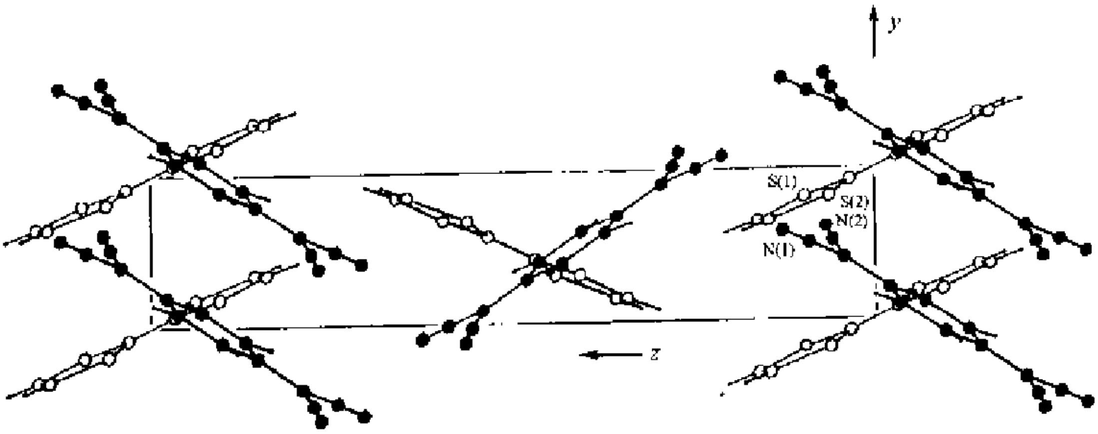


图 4.1.2 “分子金属” TTF：TCNQ 的晶体结构

图中示出结构沿 x 轴的投影。黑球代表 TCNQ 中的原子，白球代表 TTF 分子中的原子

TTF 分子中心处于晶胞原点，TCNQ 分子处于晶胞中部

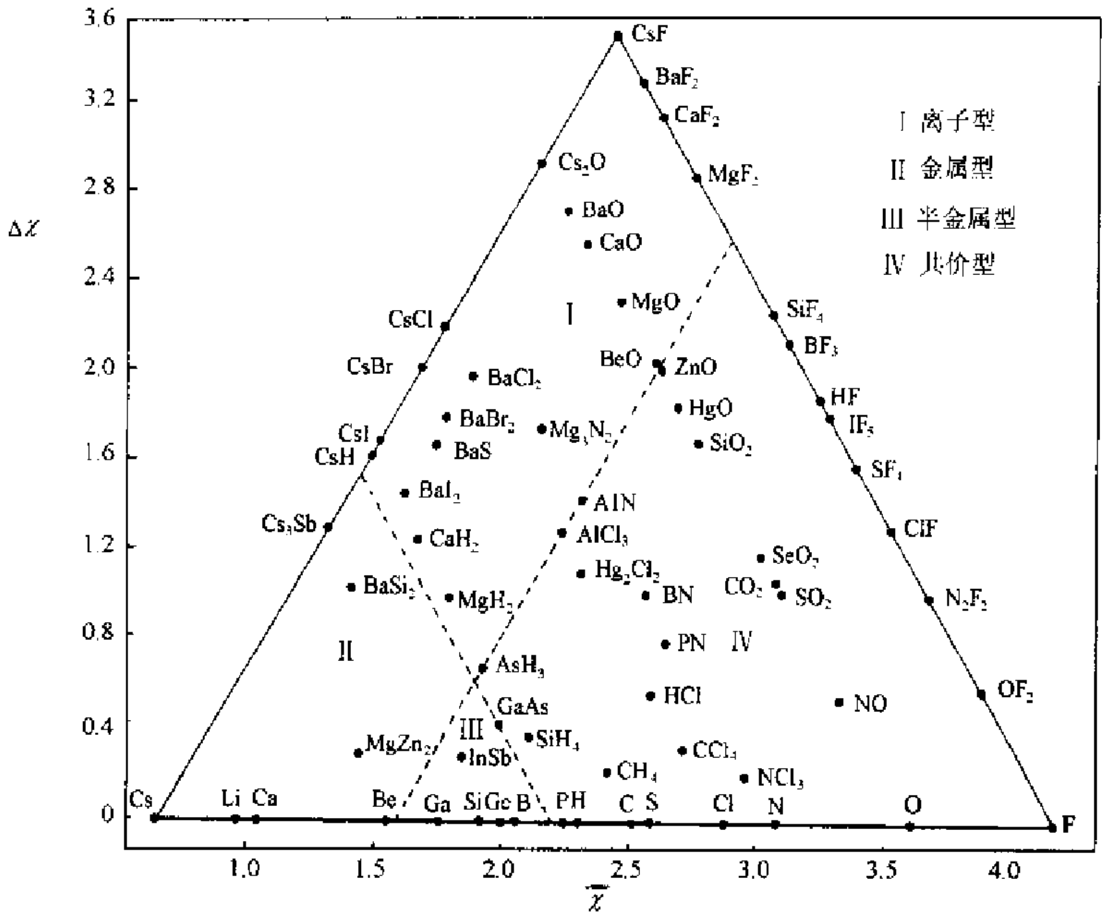


图 4.1.3 电负性和键型三角形

由两种原子形成的二元化合物，其键型和组成原子的电负性以及两种原子的电负性差有关。图 4.1.3 示出根据二元化合物中两种原子的平均电负性($\bar{\chi}$)和两种原子的电负性差值($\Delta\chi$)，将化合物的键型分为四种类型：离子型、金属型、半金属型和共价型，它们分别集中在键型三角形的四个区域之中。图中各种元素电负性值采用表 2.4.2 中的电负性光谱标度值 χ_s。例如，在 SF_4 中 F 的电负性为 4.19，S 的电负性为 2.59，由此可得 SF_4 的 $\bar{\chi}=3.39$，$\Delta\chi=1.60$。

4.2 离 子 键

离子键是正负离子间由静电力作用结合成离子化合物的化学键。

4.2.1 离子的大小：离子半径

直接从测定晶体结构中的原子核间距离，可以推引出一组经验的离子半径。离子半径的加和性，可由碱金属卤化物核间距离的差值 Δr 近于常数加以证明。表 4.2.1 列出碱金属卤化物中原子核间的距离及其差值。

表 4.2.1 碱金属卤化物中原子核间的距离及其差值/pm

正离子	负离子 F^-	Cl^-	Br^-	I^-	Δr(平均)
Li^+	201	257	275	300	
	28	24	22	23	24
Na^+	229	281	297	323	
	37	33	32	30	33
K^+	266	314	329	353	
	16	13	15	13	14
Rb^+	282	327	344	366	
	18	29	27	29	26
Cs^+	300	356	371	395	

负离子	正离子 Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	Δr(平均)
F^-	201	229	266	282	300	
	56	52	48	45	56	51
Cl^-	257	281	314	327	356	
	18	16	15	17	15	16
Br^-	275	297	329	344	371	
	25	26	24	22	24	24
I^-	300	323	353	366	395	

当选定某一个或二个离子的半径，例如选定 O^{2-} 的半径为 140pm，F^- 的半径为 133pm，就可以根据实验测定的数据，推引出一组能互相自洽的离子半径。表 4.2.2 列出一组配位数为 6 的各种离子的半径。现对这个表所列的数据及其应用时要注意的问题加以说明：

(1) 表中的数据是选 O^{2-} 的半径为 140pm，F^- 的半径为 133pm 作为相对的参考标准值，从实验测定的原子间的距离进行划分。所以若改变参考标准值，所得的离子半径就会改变。不要将不同标准推出数据混合在一起使用。表中离子的价态是形式上的价态，即根据该化合物中各原子的氧化态推算而得，并不代表在该化合物中原子间电子转移的数目，即没有涉及化学键的具体型式，只是将实验测定的原子核间距离按所选标准进行划分，再通过优化修正的一种统计平均值。这种离子半径称为有效离子半径。

表 4.2.2 一组配位数为 6 的离子半径(单位为 pm)*

离子	半径	离子	半径	离子	半径	离子	半径	离子	半径
Ac^{3+}	112	Cr^{5+}	49	Mn^{4+}	53	Po^{4+}	94	Tc^{4+}	64.5
Ag^{+}	115	Cr^{6+}	44	Mn^{7+}	46	Po^{6+}	67	Tc^{5+}	60
Ag^{2+}	94	Cs^{+}	167	Mo^{4+}	65.0	Pr^{3+}	99	Tc^{7+}	56
Ag^{3+}	75	Cu^{+}	77	Mo^{5+}	61	Pr^{4+}	85	Te^{2-}	221
Al^{3+}	53.5	Cu^{2+}	73	Mo^{6+}	59	Pt^{2+}	80	Te^{4+}	97
Am^{3+}	97.5	Cu^{3+}	54	N^{3+}	16	Pt^{4+}	62.5	Te^{6+}	56
Am^{4+}	85	Dy^{2+}	107	N^{5+}	13	Pt^{5+}	57	Th^{4+}	94
As^{3+}	58	Dy^{3+}	91.2	Na^{+}	102	Pu^{4+}	86	Ti^{2+}	86
As^{5+}	46	Er^{3+}	89.0	Nb^{3+}	72	Pu^{5+}	74	Ti^{3+}	67.0
At^{7+}	62	Eu^{2+}	117	Nb^{4+}	68	Pu^{6+}	71	Ti^{4+}	60.5
Au^{+}	137	Eu^{3+}	94.7	Nb^{5+}	64	Rb^{+}	152	Tl^{+}	150
Au^{3+}	85	F^{-}	133	Nd^{3+}	98.3	Re^{4+}	63	Tl^{3+}	88.5
Au^{5+}	57	F^{7+}	8	Ni^{2+}	69.0	Re^{5+}	58	Tm^{2+}	103
B^{3+}	27	Fe^{2+}	61, 78.0	Ni^{3+}	56, 60	Re^{6+}	55	Tm^{3+}	88.0
Ba^{2+}	135	Fe^{3+}	55, 64.5	Ni^{4+}	48	Re^{7+}	53	U^{3+}	102.5
Be^{2+}	45	Fe^{4+}	58.5	No^{2+}	110	Rh^{3+}	66.5	U^{4+}	89
Bi^{3+}	103	Fr^{+}	180	Np^{2+}	110	Rh^{4+}	60	U^{5+}	76
Bi^{5+}	76	Ga^{3+}	62.0	Np^{3+}	101	Rh^{5+}	55	U^{6+}	73
Bk^{3+}	96	Gd^{3+}	93.8	Np^{4+}	87	Ru^{3+}	68	V^{2+}	79
Bk^{4+}	83	Ge^{2+}	73	Np^{5+}	75	Ru^{4+}	62.0	V^{3+}	64.0
Br^{-}	196	Ge^{4+}	53	Np^{6+}	72	Ru^{5+}	56.5	V^{4+}	58
Br^{7+}	39	Hf^{4+}	71	Np^{7+}	71	S^{2-}	184	V^{5+}	54
C^{4+}	16	Hg^{+}	119	O^{2-}	140	S^{4+}	37	W^{4+}	66
Ca^{2+}	100	Hg^{2+}	102	OH^{-}	137	S^{6+}	29	W^{5+}	62
Cd^{2+}	95	Ho^{3+}	90.1	Os^{4+}	63.0	Sb^{3+}	76	W^{6+}	60
Ce^{3+}	101	I^{-}	220	Os^{5+}	57.5	Sb^{5+}	60	Xe^{8+}	48
Ce^{4+}	87	I^{5+}	95	Os^{6+}	54.5	Sc^{3+}	74.5	Y^{3+}	90.0
Cf^{3+}	95	I^{7+}	53	Os^{7+}	52.5	Se^{2-}	198	Yb^{2+}	102
Cf^{4+}	82.1	In^{3+}	80.0	P^{3+}	44	Se^{4+}	50	Yb^{3+}	86.8
Cl^{-}	181	Ir^{3+}	68	P^{5+}	38	Se^{6+}	42	Zn^{2+}	74.0
Cl^{7+}	27	Ir^{4+}	62.5	Pa^{3+}	104	Si^{4+}	40.0	Zr^{4+}	72
Cm^{3+}	97	Ir^{5+}	57	Pa^{4+}	90	Sm^{3+}	95.8		
Cm^{4+}	85	K^{+}	138	Pa^{5+}	78	Sn^{4+}	69.0		
Co^{2+}	65, 74.5	La^{3+}	103.2	Pb^{2+}	119	Sr^{2+}	118		
Co^{3+}	54.5, 61	Li^{+}	76	Pb^{4+}	77.5	Ta^{3+}	72		
Co^{4+}	53	Lu^{3+}	86.1	Pd^{2+}	86	Ta^{4+}	68		
Cr^{2+}	73, 80	Mg^{2+}	72.0	Pd^{3+}	76	Ta^{5+}	64		
Cr^{3+}	61.5	Mn^{2+}	67, 83.0	Pd^{4+}	61.5	Tb^{3+}	92.3		
Cr^{4+}	55	Mn^{3+}	58, 64.5	Pm^{3+}	97	Tb^{4+}	76		

* 数据摘自：Shannon R D. *Acta Crystallogr*, 1976, **A32**: 751－767.

(2) 表中 Mn、Fe、Co、Ni 4 个元素的离子有的给出两个数值，这是由于这些离子有着不同的自旋状态，影响了离子的大小。小的离子半径值相应于低自旋(LS)状态，大的相应于高自旋(HS)状态。图 4.2.1 示出第一系列过渡金属元素的离子半径 r 和 d 电子数 n 间的关系。

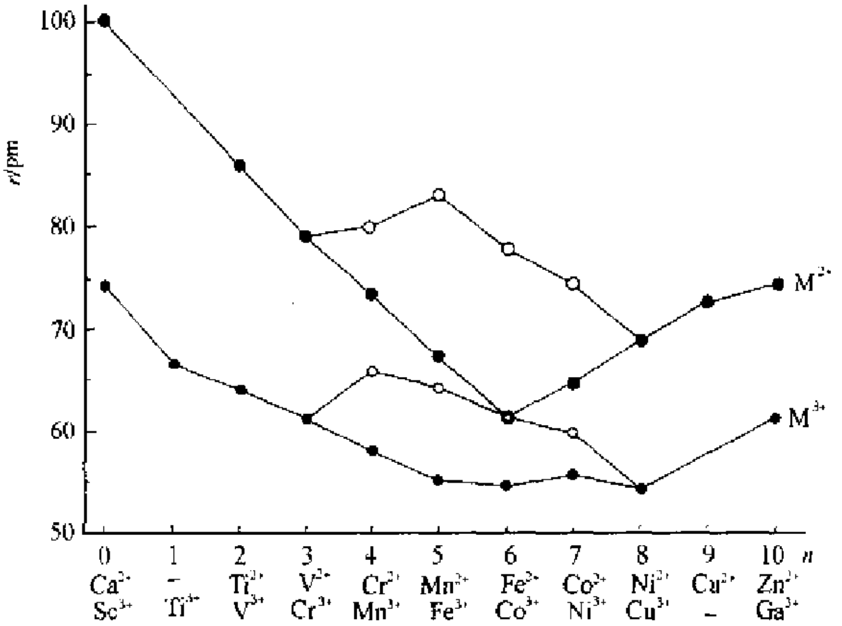


图 4.2.1　第一系列过渡金属元素的离子半径 r 和 d 电子数 n 的关系

(白圈为高自旋态)

(3) 由于化学键的多样性(见 4.1 节)，离子配位数不同常常伴随着成键型式的变化，因而离子半径的大小不同。总的趋势是配位数少，离子半径小；配位数多，离子半径大。但是离子半径随配位数改变的程度对于不同的原子和不同的价态差别很大。一般对于高价正离子，配位数减少，半径减小的幅度很大。现将化学中常见的一些高价正离子四配位的有效离子半径列出于下：

离子	B^{3+}	C^{4+}	Cr^{6+}	Mn^{7+}	Mo^{6+}	P^{5+}	Pb^{4+}	S^{6+}	Se^{6+}	Si^{4+}	Sn^{4+}	V^{5+}	W^{6+}	Zr^{4+}
半径/pm	11	15	26	25	41	17	65	12	28	26	55	35.5	42	59

对于低价高配位离子，以 6 配位作为 1.0，8 配位的半径约在 1.1 左右，12 配位约在 1.2 左右。

(4) 同一种元素不同价态的离子，价态高，价层电子数少，半径小；价态低(特别是负价态)价层电子数目多，离子半径大。这种变化趋势没有例外。

4.2.2　离子化合物的点阵能

一种离子化合物的点阵能 U，是指 1mol 的晶态固体转变为组成它们的气态离子(热力学标准状态的温度和压力条件下，没有相互作用的气体)所需的能量。点阵能可按 Born-Landé 方程计算：

$$U = \frac{N_0 A Z_+ Z_- e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_e}\left(1 - \frac{1}{m}\right) \qquad (4.2.1)$$

也可按 Born-Mayer 方程计算：

$$U = \frac{N_0 A Z_+ Z_- e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_e}\left(1 - \frac{\rho}{r_e}\right) \qquad (4.2.2)$$

上两式中：N_0 为 Avogadro 数；A 为 Madelung 常数；Z_-和 Z_-为正负离子所带的电荷；r_e 为晶体中正负离子间的平衡距离；m 为离子相互推斥势能 ar^{-m}中的参数，通常取值为 9；ρ 为离子相互推斥势能另一种表达形式 $be^{-r/\rho}$中的参数，对于大多数晶体 ρ 值近似为一常数，其值为 34.5pm。

表 4.2.3 给出若干离子晶体结构型式的 Madelung 常数(A)，表中所给的数值是按上述公式将 Z_+和 Z_-提出来而不包含在 A 中的简单几何因子。例如 MgO 和 NaCl 有相同结构，它们的 Madelung 常数亦相同。

表 4.2.3 Madelung 常数

化学式	名 称	空间群	配位型式	Madelung 常数
NaCl	氯化钠	$Fm\bar{3}m$	(6,6)	1.7476
CsCl	氯化铯	$Pm\bar{3}m$	(8,8)	1.7627
β-ZnS	立方硫化锌	$F\bar{4}3m$	(4,4)	1.6381
α-ZnS	六方硫化锌	$P6mc$	(4,4)	1.6413
CaF_2	氟化钙(萤石)	$Fm\bar{3}m$	(8,4)	2.5194
Cu_2O	氧化亚铜	$Pn3m$	(4,2)	2.2212
TiO_2	金红石	$P4/mnm$	(6,3)	2.408
TiO_2	锐钛矿	$I4/amd$	(6,3)	2.400
β-SiO_2	β-石英	$P6_222$	(4,2)	2.220
α-Al_2O_3	刚玉	$R\bar{3}c$	(6,4)	4.172

Kapustinskii 注意到：若将 Madelung 常数 A 被化学式中的离子数目(n)除，对许多晶体结构所得的商大致相同，约为 0.85。此外，各种结构型式的 A/n 和 r_e 两者都随配位数的增加而加大。这样，各种结构的 A/nr_e 比值将会近似地相同。根据这种考虑，Kapustinskii 提出：任何一种离子晶体的结构在能量上是等当于假想的 NaCl 型的结构。这样晶体的点阵能就可用 NaCl的 Madelung 常数以及采用(6,6)配位的离子半径进行计算。

将 $r_e=r_++r_-$(用 pm 为单位)，$\rho=34.5$pm，$A=1.7476$，代入(4.2.2)式并将 N，e，ε_0 等常数代入，得到 Kapustinskii 方程：

$$U = \frac{1.214 \times 10^5 Z_+ Z_- n}{r_+ + r_-}\left(1 - \frac{34.5}{r_+ + r_-}\right) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \qquad (4.2.3)$$

用(4.2.3)式计算点阵能，所得的结果和利用 Born-Haber 循环所得的结果列于表 4.2.4 中。

表 4.2.4　一些碱金属卤化物和二价过渡金属硫属化合物的点阵能(单位：kJ・mol⁻¹)

化合物	Born-Haber	Kapustinskii	化合物	Born-Haber	Kapustinskii
LiF	1009	952	CsF	715	713
LiCl	829	803	CsCl	640	625
LiBr	789	793	CsBr	620	602
LiI	734	713	CsI	587	564
NaF	904	885	MnO	3812	3895
NaCl	769	753	FeO	3920	3987
NaBr	736	734	CoO	3992	4046
NaI	688	674	NiO	4075	4084
KF	801	789	CuO	4033	4044
KCl	698	681	ZnO	3971	4142
KBr	672	675	ZnS(立方)	3619	3322
KI	632	614	ZnS(六方)	3602	3322
RbF	768	760	MnS	3351	3247
RbCl	678	662	MnSe	3305	3083
RbBr	649	626	ZnSe	3610	3150
RbI	613	590			

Kapustinskii 方程的重要应用之一是能预见未知化合物存在的可能性。从表 4.2.5 可看出所有碱金属的二卤化合物，除 CsF_2 外，从元素化合的生成焓来看，ΔH_f 都是正值，它们都是不稳定的。CsF_2 的 ΔH_f 虽然为负值，但涉及的歧化反应 $CsF_2 \longrightarrow CsF + \frac{1}{2}F_2$，发生可能性不大，因这反应的反应焓为 $-405kJ \cdot mol^{-1}$。

表 4.2.5　一些二卤化合物和氧化物的生成焓(ΔH_f：以 kJ・mol⁻¹为单位)

M	MF_2	MCl_2	MBr_2	MI_2	MO
Li	—	4439	4581	4740	4339
Na	1686	2146	2230	2427	2184
K	435	854	975	1117	1017
Rb	163	548	661	—	787
Cs	−126	213	318	473	515
Al	−774	−272	−146	8	−230
Cu	−531	−218	−142	−21	−155
Ag	−205	96	167	282	230

用 Born-Haber 循环推得点阵能后，可用 Kapustinskii 方程来推引复杂离子，例如 SO_4^{2-} 和 $SbCl_6^-$ 等的离子半径。用这种方法推得的半径称为离子的热化学半径。一些离子的热化学半径列于表 4.2.6 中。

表 4.2.6　多原子离子的热化学半径*

离子	半径/pm	离子	半径/pm	离子	半径/pm	离子	半径/pm
$AlCl_4$	295	$GeCl_6^{2-}$	328	O_2	158	$SnCl_6^{2-}$	349
BCl_4^-	310	GeF_6^{2-}	265	O_2^{2-}	173	$TiBr_6^{2}$	352
BF_4^-	232	HCO_3^-	156	O_3	177	$TiCl_6^{2-}$	331
BH_4^-	193	HF_2^-	172	OH^-	133	TiF_6^{2}	289
CN^-	191	HS^-	207	$PtCl_4^{2-}$	293	UCl_6^{2}	337
CNS	213	HSe^-	205	$PtCl_6^{2-}$	313	VO_3^-	182
CO_3^{2-}	178	HfF_6^{2-}	271	PtF_6^{2-}	296	VO_4^{3}	260
ClO_3^-	171	$MnCl_6^{2-}$	322	ReF_6^{2-}	277	WCl_6^{2}	336
ClO_4	240	MnF_6^{2-}	256	RhF_6^{2-}	264	$ZnCl_4^{2-}$	286
CoF_6^{2}	244	MnO_4^-	229	S_2	191	$ZrCl_6^{2-}$	358
CrF_6^{2}	252	N_3	195	SO_4^{2-}	258	ZrF_6^{2-}	273
CrO_4^{2}	256	NCO	203	$SbCl_6^-$	351		
$CuCl_5^{2-}$	321	NO_2^-	192	SeO_3^{2}	239	Me_4N^+	201
$FeCl_4^-$	358	NO_3^-	179	SeO_4^{2}	249	NH_4^-	137
$GaCl_5^-$	289	NbO_3^-	170	SiF_6^{2}	259	PH_4^+	157

* 摘自：Jenkins H D B, and Thakur K P. *J Chem Educ*，1979，**56**：576～577.

4.3　金属键和能带理论

金属的结构及金属键可用离域的价电子来表征，这些价电子使金属具有高电导性。离子键和共价键不同于金属键，它们的价电子定域于某些特定原子上，不能自由地在固体中迁移。一些固体材料的物理性质列于表 4.3.1 中。

表 4.3.1　一些金属、半导体和绝缘体的电导性

种类	材料	电导/$(\Omega \cdot m)^{-1}$	带隙宽度/eV
金属			
	铜	6.0×10^7	0
	钠	2.4×10^7	0
	镁	2.2×10^7	0
	铝	3.8×10^7	0
零带隙半导体			
	石墨	2×10^5	0
半导体			
	硅	4×10^{-4}	1.11
	锗	2.2×10^{-4}	0.67
	砷化镓	1.0×10^{-6}	1.47
绝缘体			
	金刚石	1×10^{-14}	5.47
	聚乙烯	10^{-15}	

4.3.1 基于分子轨道理论的化学处理

一片金属可看作一个无限的分子，在其中所有原子都按密堆积型式排列。如果大量的钠原子聚集在一起，3s 价轨道的相互作用将产生一组非常密集的分子轨道，如图 4.3.1 所示。因为每个分子轨道都离域到金属中的全部原子，金属钠的能态较适合于参照分子轨道来了解。能态的完整谱带称为能带。

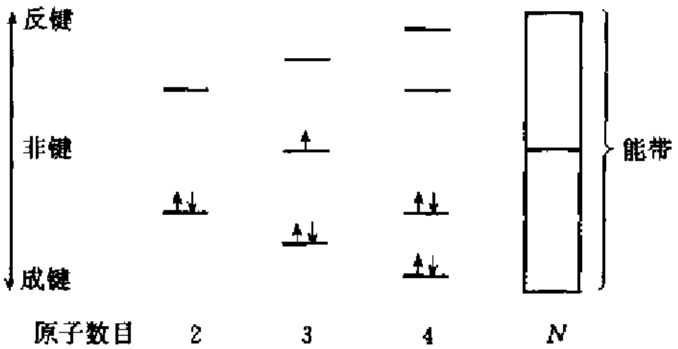


图 4.3.1 分子轨道的能带随着 Na 原子数目增加的演变情况

（图中原子数目为 N 时能带中带阴影部分表示充满电子）

在一个能带中，能态的分布并不均匀，能带的结构可较好地用能量 E 对态密度函数 $N(E)$ 作图表示，如图 4.3.2 所示。态密度函数表达出处在能量为 E 和 $E+\delta E$ 间能态的数目。

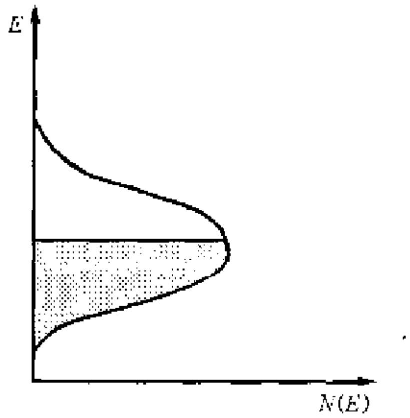


图 4.3.2 金属钠的 3s 能带的态密度函数

（图中阴影部分表示填满电子的能态）

在每个能带中，能态的数目等于由全部原子提供的轨道的总数。对 1mol 的金属，一个 s 能带将由 N_0 个态组成，而一个 p 能带则由 $3N_0$ 个态组成，这里 N_0 表示 Avogadro 数。如果 s 和 p 轨道能级差大，这些能带保持分立状态。但是如果 s 和 p 轨道能级差小，能带会互相重叠并发生混杂。

固体的电子性质和能带结构密切地相关。根据能带的分布和电子填充情况，能带有不同的性质和名称：充满电子的能带叫满带，能级最高的满带叫价带（valence band）；完全没有电子的能带叫空带，能级最低的空带叫导带（conductive band）；各能带间不能填充电子的区域叫带

隙(band gap),又称为禁带(forbidden band)。若一种材料只有全满和全空的能带,它不能改变电子的运动状态,故不能导电。含有部分填充电子的能带的材料才能导电,才是真正导电的能带,(理应将这种能带叫导带,但许多文献不是这样称呼)。如果满带和空带重叠,它们合在一起形成一个未填满的能带。金属的能带特征就是有未填满电子的能带。绝缘体的能带特征是只有满带和空带,而且能量最高的满带(价带)和能量最低的空带(导带)之间的带隙很宽,$E_g \geqslant$ 5eV;在一般的电场条件下,难把价带上的电子激发到导带而导电。半导体的能带结构特征也是只有满带和空带。但价带和导带之间的带隙较窄,$E_g \leqslant 3$eV。在 0K 时,电子从最低能级逐一往上填充,电子占据的最高能级称为 Fermi 能级 E_F。根据上述情况,固体的能带结构有四种基本的类型,示于图 4.3.3 中。

在金属钠和金属铜中,由价层 s 轨道叠加形成的半充满 s 能带是部分填充的能带,如图 4.3.3(a)。碱土金属和第 12 族金属(Zn,Cd,Hg)有着全充满的 s 能带,但由于 s-p 混杂,由满带和空带互相重叠而形成部分填充的能带,如图 4.3.3(b)。所以这些元素是很好的金属导体。绝缘体的价带和导带由较大的带隙隔开,如图 4.3.3(c)所示。金刚石中的 C 原子,由于 s 轨道和 p 轨道杂化成四面体的杂化轨道,在晶体中原子间的距离下,分裂成成键轨道和反键轨道,成键轨道组成价带,反键轨道组成导带,带隙宽度 $E_g = 5.47$eV,所以金刚石是绝缘体。Si 和 Ge 的 E_g 较小,形成半导体,如图 4.3.3(d)。

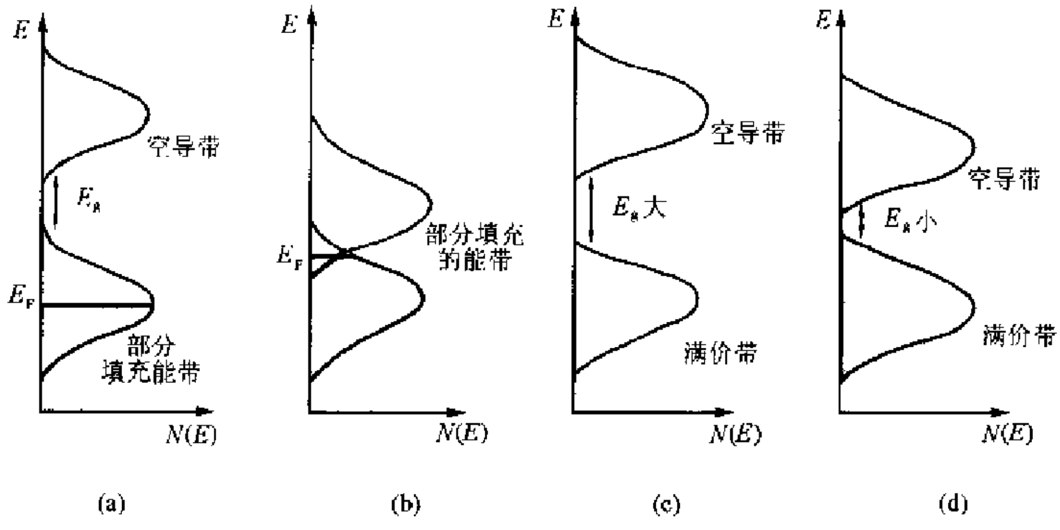


图 4.3.3 固体能带结构的四种基本类型

(a) 具有能带不重叠的金属;(b) 具有能带重叠的金属;(c) 绝缘体;(d) 半导体

4.3.2 半导体

本征半导体的能带结构和绝缘体相似,只是带隙较窄,通常处于 0.5~3eV 范围。它的导电机理是由于少数电子有着足够的热能,能够激发到空导带,空导带上有了少数电子而能导电。同时每当电子离开价带,就在价带产生空穴(⊕),有了空穴就可能改变价带中电子的运动情况而导电,或称空穴导电。本征半导体的态密度图示于图 4.3.4(a)中。

在硅晶体中存在杂质原子,可导致能带状态的改变。当 As 原子掺杂到 Si 晶体中,As 的价电子比 Si 多,这些电子占据导带最低能量的电子给体能级。这种半导体称为 n 型半导体,它的

态密度图如图 4.3.4(b)所示。当 Ga 原子掺杂到 Si 中，Ga 的价电子比 Si 少，这时紧挨着价带上部形成空穴能级，是带正电的受体能级，这种半导体称为 p 型半导体，它的态密度图示于图 4.3.4(c)中。Si 晶体掺很少量的 As 或 Ga 可以使它的电导增加几个数量级。

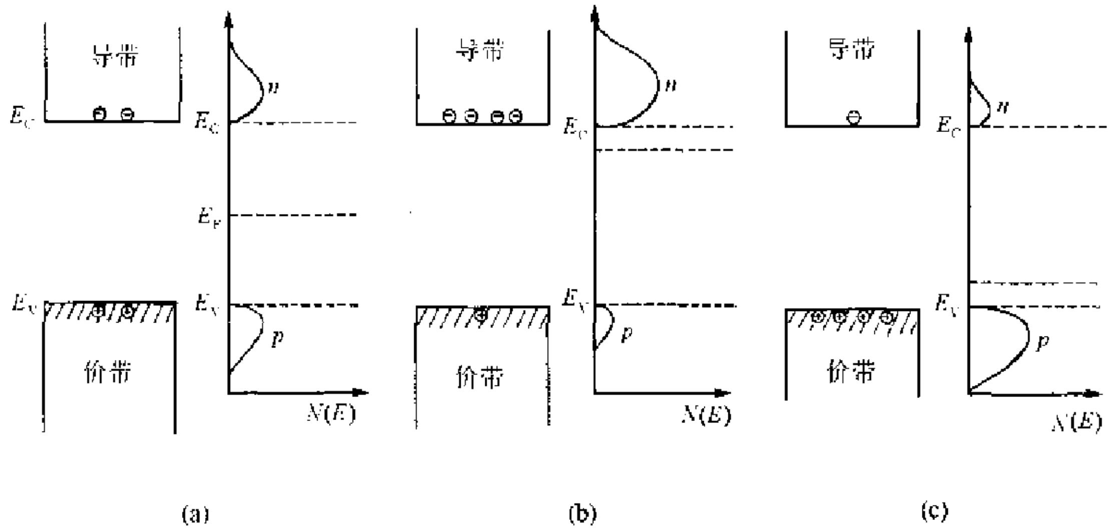


图 4.3.4 半导体态密度图

(a) 本征半导体；(b) n 型半导体；(c) p 型半导体

在固体电子器件中，p-n 结是由一种类型的掺杂剂扩散到另一种类型的半导体层中制得。电子的迁移从 n 型区域到 p 型区域，形成一个没有载流子的空间电荷区域。离子化杂质的不平衡电荷导致能带的弯曲，直到 Fermi 能级相等时为止，如图 4.3.5(a)所示。

一个 p-n 结可用作整流，那是它沿一个方向的导电比另一个方向容易进行。在 p-n 结中，载流子的消耗有效地形成一个绝缘的势垒。如果正电势端接在 p 型端上，使 n 型端比 p 端更负，这时能量势垒下降，载流子容易通过，电流较大，如图 4.3.5(b)，图中 e 是荷负电的电子，h 是荷正电的空穴。如果正电势接到 n 型端上，更多的载流子将除去，势垒变得更宽，电流很小，如图 4.3.5(c)。

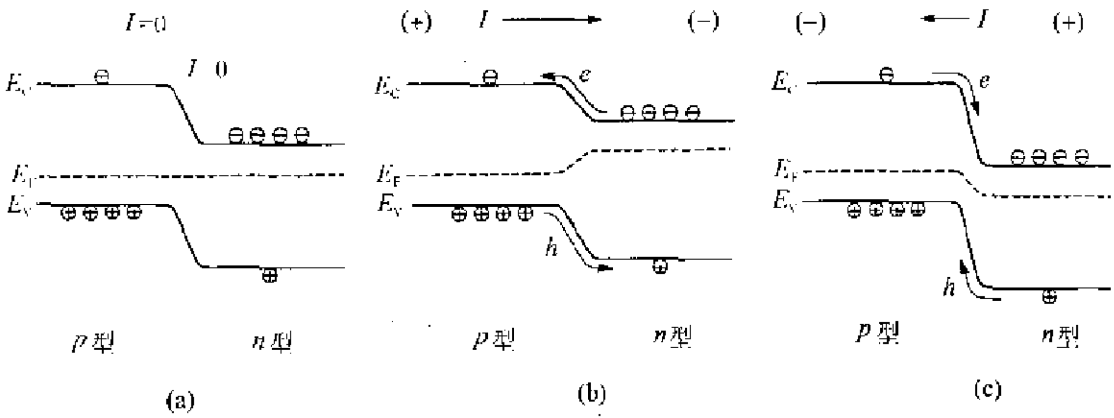


图 4.3.5 p-n 结中能级状态示意图

(a) 不外加电势；(b) 正电势加于 p 型端；(c) 正电势加于 n 型端

4.3.3 4*d* 和 5*d* 过渡金属晶体结构型式的变异

沿着周期表中第五周期和第六周期过渡金属 *d* 电子数(n)的增加,按照立方最密堆积(ccp)、六方最密堆积(hcp)和体心立方堆积(bcp)结构计算的理论 *d* 键能的变化情况,示出于图 4.3.6 中。图中以 ccp 结构作为标准,实线代表 bcp 的 *d* 键能减去 ccp 的 *d* 键能的差值,虚线代表 hcp 的 *d* 键能减去 ccp 的 *d* 键能的差值。所得结果列于表 4.3.2 中。

由图可见,当 *d* 电子数在 1~4 之间,预见的结构和实验测定的一致,说明这时 *d* 键能对晶体结构型式起决定性作用。当 *d* 电子数在 5~10 之间,并不符合,可能这时外层 *s* 电子对结构的影响等因素应当一起考虑。

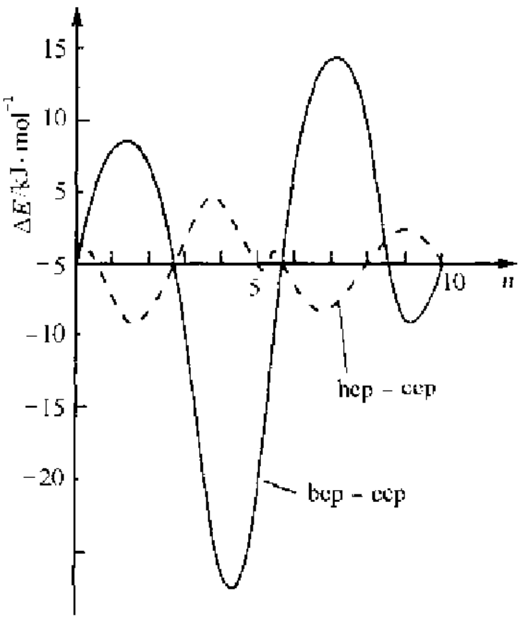


图 4.3.6 4*d* 和 5*d* 过渡金属在 ccp,hcp 和 bcp 等不同结构中,*d* 键能的差值 Δ*E* 随 *d* 电子数 *n* 的变化。Δ*E* 值的单位由 mRyd atom^{-1}换算而得(1mRyd · atom^{-1}=1.312kJ · mol^{-1})

表 4.3.2 4*d* 和 5*d* 过渡金属的晶体结构

4*d* 金属及 *d* 电子数	结构	Δ*E*(hcp-ccp)	Δ*E*(bcp-ccp)	5*d* 金属及 *d* 电子数	结构	Δ*E*(hcp-ccp)	Δ*E*(bcp-ccp)
Y (1)	hcp	−	+	La (1)	六方	−	+
Zr (2)	hcp	−	+	Hf (2)	hcp	−	+
Nb (3)	bcp	+	−	Ta (3)	bcp	+	−
Mo (4)	bcp	+	−	W (4)	bcp	+	−
Tc (5)	hcp	~0	−	Re (5)	hcp	~0	−
Ru (6)	hcp	−	+	Os (6)	hcp	−	+
Rh (7)	ccp	−	+	Ir (7)	ccp	−	+
Pd (8)	ccp	~0	+	Pt (8)	ccp	~0	+
Ag (9)	ccp	+	−	Au (9)	ccp	+	−
Cd (10)	hcp	0	0	Hg (10)	三方	0	0

4.3.4 金属元素的熔点、沸点和原子化焓

表 4.3.3 列出元素周期表前六个周期中金属元素的熔点和原子化焓 ΔH_{at}。影响金属熔点高低的相对论效应在 2.4 节中已进行讨论，它主要影响第六周期的元素。对第四周期而言，相对论效应不明显，3*d* 能级低于 4*s* 能级，*d* 成键能带的能级低于 *s* 能带。金属钒的价电子正好全部填满低能级的 *d* 成键能带，故具有最高的熔点和最高的原子化焓。

表 4.3.3 周期表前六个周期金属元素的熔点(mp/K，上面数值)，沸点(bp/K，中间数值)和原子化焓(ΔH_{at}/kJ·mol^{-1}，下面数值)*

Li	Be														
454	1551														
1620	3243														
135	309														
Na	Mg											Al			
371	922											934			
1156	1363											2740			
89	129											294			
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge		
337	1112	1814	1933	2160	2130	1517	1808	1768	1726	1357	693	303	1211		
1047	1757	3104	3560	3650	2945	2235	3023	3143	3005	2840	1180	2676	3103		
78	150	305	429	459	349	220	351	382	372	305	115	256	334		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	
312	1042	1795	2125	2741	2890	2445	2583	2239	1825	1235	594	429	505	904	
961	1657	3611	4650	5015	4885	5150	4173	4000	3413	2485	1038	2353	2543	1908	
69	139	393	582	697	594	585	568	495	393	255	100	226	290	168	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po
302	1002	1194	2503	3269	3680	3453	3327	2683	2045	1338	234	577	601	545	527
952	1910	3730	5470	5698	5930	5900	5300	4403	4100	3080	630	1730	2013	1883	1235
66	151	400	661	753	799	707	628	564	510	324	59	162	179	179	101
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
1072	1204	1294	1441	1350	1095	1586	1629	1685	1747	1802	1818	1097	1936		
3699	3785	3341	~3000	2064	1870	3539	3396	2835	2968	3136	2220	1466	3668		
314	333	284	—	192	176	312	391	293	251	293	247	159	428		

* 摘自：Emsley J (ed). *The Elements*. 3rd ed. Oxford: Clarendon Press, 1998

表 4.3.3 中所列金属原子化焓的数值，是衡量金属键强度的重要数据。对于过渡金属元素，原子化焓的大小和它的熔点的高低基本上同步变化；对于镧系元素，原子化焓大小彼此相差很大，和熔点的高低的变化并不一致，它尚未得到合理可信的解释，但 ΔH_{at}和沸点基本上同步变化。

参考文献

[1] Dasent W E. *Inorganic Energetics*. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1982

[2] Pettifor D. *Bonding and Structure of Molecules and Solids*. Oxford: Clarendon Press, 1995

[3] Cox P A. *The Electronic Structure and Chemistry of Solids*. Oxford: Oxford University Press, 1987

[4] Ibach H, and Lüth H. *Solid State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science*. 2nd ed. Berlin: Springer, 1995

[5] Mingos D M P. *Essential Trends in Inorganic Chemistry*. Oxford: Oxford University Press, 1998

[6] Emsley J. *The Elements*. 3rd ed. Oxford: Clarendon Press, 1998

[7] Ladd M. *Chemical Bonding in Solids and Fluids*. Chichester: Ellis Horwood, 1994

第五章 分子间相互作用和超分子结构

5.1 分子间相互作用

5.1.1 概述

分子间的相互作用是除共价键、离子键和金属键以外，分子间相互作用的总称。分子间相隔较远时，以吸引作用为主；相隔很近时，以排斥作用为主。当分子相互接近聚集在一起时，吸引作用和排斥作用达到平衡，使分子间作用能处于最低点，而成为稳定的聚集体。

分子间作用主要有：荷电基团、偶极子、诱导偶极子之间的相互作用，氢键、疏水基团相互作用、$\pi\cdots\pi$ 堆叠作用以及非键电子推斥作用等。大多数分子的分子间作用能在 $10\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$以下，比一般的共价键键能小 1～2 个数量级，作用范围约为 0.3～0.5nm。

荷电基团间的静电作用，其本质和离子键相当，又称盐键，如—$COO^-\cdots{}^+H_3N$—，其作用能正比于互相作用的基团间荷电的数量，与基团电荷重心间的距离成反比。

偶极子、诱导偶极子和高级电极矩(如四极矩)间的相互作用，通称范德华作用，将在下一小节详细讨论。

氢键作用是分子间最重要的强相互作用，除下节简略地叙述外，详细内容将在 11.2 节讨论。

疏水基团相互作用是指极性基团间的静电作用和氢键使极性基团倾向于聚集在一起，因而排挤疏水基团，使疏水基团相互聚集所产生的能量效应和熵效应。在蛋白质分子中，疏水侧链基团如苯丙氨酸、亮氨酸、异亮氨酸等较大的疏水基团，受水溶液中溶剂水分子的排挤，使溶液中蛋白质分子的构象趋向于把极性基团分布在分子表面，和溶剂分子形成氢键和盐键，而非极性基团聚集成疏水区，藏在分子的内部，这种效应即为疏水基团相互作用。据测定使两个 $\rangle CH_2$ 基团聚集在一起形成 $\rangle CH_2\cdots H_2C\langle$ 的稳定能约达 $3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。

$\pi\cdots\pi$ 堆叠作用是两个或多个平面型的芳香环平行地堆叠在一起产生的能量效应。最典型的是石墨层型分子间的堆叠，其中层间相隔距离为 335pm。在其他小分子组成的晶体中，芳香环出现互相堆叠在一起的现象也非常普遍。$\pi\cdots\pi$ 堆叠作用和芳香分子中离域分子轨道间相叠加有关。

非键电子推斥作用是一种近程作用。

5.1.2 范德华作用的物理根源

1. 静电作用

一个极性分子，如 HCl，具有永久偶极矩 μ，它是由于中性分子内部电荷分布的不均匀性形成的。若两个极性分子的偶极矩分别为 μ_1 和 μ_2，它们之间的静电吸引能 $E_{\mu\mu}$强烈地和它们的相对取向有关，如果各种取向都相等，每种取向的 Boltzmann 权重因子为 $\exp[-E_{\mu\mu}/kT]$。由此出发推得静电作用能的平均值为：

$$\langle E_{\mu\mu}\rangle_{el} = -\frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3(4\pi\varepsilon_0)^2kTr^6} \tag{5.1.1}$$

式中 r 是分子质心间的距离，k 为 Boltzmann 常数，T 为绝对温度，负值代表能量降低。由此式表达的静电吸引能通称 Keesom 能，它和分子间距离的 6 次方成反比，它和 kT 呈反比的关系来源于 Boltzmann 权重因子。

某些非极性分子，如 CO_2，具有电四极矩 Q，它对静电能也有着类似的贡献。偶极矩-四极矩以及四极矩-四极矩的作用能可分别表示如下：

$$\langle E_{\mu Q}\rangle_{el} = -\frac{\mu_1^2Q_2^2 + \mu_2^2Q_1^2}{(4\pi\varepsilon_0)^2kTr^8} \tag{5.1.2}$$

$$\langle E_{QQ}\rangle_{el} = -\frac{14Q_1^2Q_2^2}{5(4\pi\varepsilon_0)^2kTr^{10}} \tag{5.1.3}$$

2. 诱导作用

当一个极性分子和另一个非极性分子互相靠近时，极性分子的电场将使非极性分子中电荷的分布发生变形，从而使它产生诱导偶极矩。永久偶极矩和诱导偶极矩相互呈吸引作用。此相互吸引作用的能量称为诱导能，又称 Debye 能。极性分子的偶极矩为 μ_1，非极性分子的极化率为 α_2，相互之间平衡诱导能为：

$$\langle E_{\mu\alpha}\rangle_{ind} = -\frac{\mu_1^2\alpha_2}{(4\pi\varepsilon_0)^2r^6} \tag{5.1.4}$$

注意诱导能和温度无关，而和 r^6 成反比。

对于两个相互作用的极性分子，定向地平均的诱导能为：

$$\langle E_{\mu\mu}\rangle_{ind} = -\frac{\mu_1^2\alpha_2 + \mu_2^2\alpha_1}{(4\pi\varepsilon_0)^2r^6} \tag{5.1.5}$$

3. 色散作用

分子中的电子不停地运动，甚至在非极性分子，如 H_2 中，任意瞬间都会有瞬间电偶极矩存在。一个分子的瞬间偶极矩将会诱导出邻近第二个分子的瞬间偶极矩。两个同步的瞬间偶极矩的相互作用，产生互相吸引的色散能，又称为 London 能。两个中性的非极性分子在其基态时的色散能为：

$$E_{disp} = -\frac{3\alpha^2h\nu_0}{4(4\pi\varepsilon_0)^2r^6} \tag{5.1.6}$$

式中 ν_0 是在处理瞬间偶极矩时，将偶极子作为一个带有电量 $+q$ 和 $-q$ 以频率 ν_0 在振荡。

在一般情况下，两个极性分子长程相互作用能可把上述三种能量加和而得。对于两个相同的中性分子，在自由转动的条件下，分子间吸引能 E_a 为：

$$\begin{aligned} E_a &= E_{el} + E_{ind} + E_{disp} \\ &= -\frac{1}{(4\pi\varepsilon_0)^2r^6}\left[\frac{2\mu^4}{3kT} + 2\mu^2\alpha + \frac{3\alpha^2h\nu_0}{4}\right] \end{aligned} \tag{5.1.7}$$

根据这个公式对一些简单化合物和元素，1mol 气体分子间三种相互吸引能的计算值及其加和值列于表 5.1.1 中。表中的 r_0 是假定相互作用势能 $V(r_0)=0$ 时，每对分子间的距离(见图 5.1.1)。表中列出这些化合物和元素的升华热 ΔH_s^0 以作比较。E_a 又称为范德华作用能。

表 5.1.1 一些简单化合物和元素的分子间吸引能及升华热(单位为 kJ·mol⁻¹)

分子	r_0/nm	E_{el}	E_{ind}	E_{disp}	E_a	$\Delta H_s^\ominus$
Ar	0.33	0	0	−1.2	−1.2	7.6
Xe	0.38	0	0	−1.9	−1.9	16
CO	0.36	-4×10^{-5}	-8×10^{-4}	−1.4	−1.4	6.9
HCl	0.37	−0.2	−0.07	−1.8	−2.1	18
NH_3	0.260	−6.3	−0.9	−13.0	−20.2	29
H_2O	0.265	−16.0	−0.9	−5.3	−22.2	47

由表可见，分子间吸引能的数值较小，它和理想气体分子的动能$\left(\frac{3}{2}kT\right.$，300K 时为 3.7kJ·mol⁻¹$\left.\right)$以及典型的氢键能 20kJ·mol⁻¹相差不多。

必须强调，对上述长程吸引作用的讨论是非常简单化的。由于严格的处理非常复杂，对一些复杂的分子甚至不可能估算。

5.1.3 分子间相互作用的势能和原子的范德华半径

1. Lennard-Jones 势能函数

分子间作用的能量常用 Lennard-Jones 12-6 势能函数 $V(r)$表示：

$$V(r) = 4\epsilon\left[\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r}\right)^{6}\right] \tag{5.1.8}$$

势能 V 和分子间距离 r 的关系，示于图 5.1.1 中。

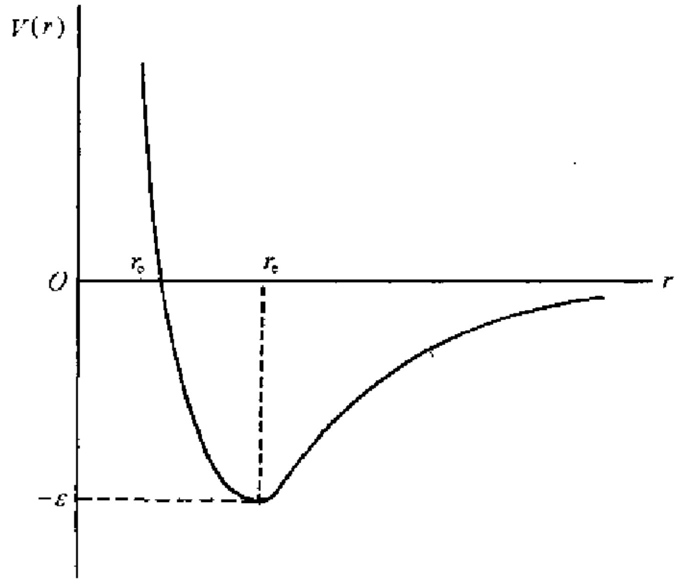


图 5.1.1 Lennard-Jones 12-6 势能函数图

$V(r)=0$ 时，$r=r_0$ $V(r)=-\epsilon$ 时，$r=r_e=2^{1/6}\cdot r_0$

一些体系的参数 ϵ(常表达为 ϵ/k，k 是 Boltzmann 常数)和 r_0 的数值列于表 5.1.2 中。对于简单和略呈极性的物质 ϵ 和 r_0^3 都近似地分别和临界温度 T_c 和临界体积 V_c 成正比。

表 5.1.2　Lennard-Jones 势能函数的参数

体系	(ε/k)/K	$10r_0$/nm	T_c/K	$V_c/\mathrm{cm^3\cdot mol^{-1}}$
Ne	47.0	2.72	44.1	41.7
Ar	141.2	3.336	150.8	74.9
Kr	191.4	3.575	209.4	91.2
Xe	257.4	3.924	289.7	118
N_2	103.0	3.613	126.2	89.5
O_2	128.8	3.362	154.6	73.4
CO_2	264.1	3.753	304.2	94
CH_4	159.7	3.706	190.5	99

2. *原子的范德华半径*

大量晶体结构的数据说明，一对非键原子间的接触距离变化的幅度很小。在没有氢键和给体-受体相互成键的情况下，对许多化合物而言，C，N，O 原子间的距离一般在 320～370pm 之间。由此可推论出原子的范德华半径的概念。它代表相邻分子中原子之间最小接触距离的平均值。一些元素原子的范德华半径（r_{vdw}）列于表 5.1.3 中。一个原子的范德华半径接近于 Lennard-Jones 势能函数中的 r_0 参数，并和原子的最外层已占的原子轨道的大小相关联。例如 C 原子 $2p$ 轨道包含电子几率达 99%的球体半径为 190pm，而碳原子的 r_{vdw}为 170pm。

表 5.1.3　原子的范德华半径*（单位为 pm）

H										He
120										140
Li					B	C	N	O	F	Ne
182					213	170	155	152	147	154
Na	Mg				Al	Si	P	S	Cl	Ar
227	173				251	210	180	180	175	188
K		Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
275		163	143	139	251	219	185	190	185	202
		Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
		163	172	162	255	227	190	206	198	216
		Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi			CH_3
		175	166	170	196	202	187			200

* 表中数值为 Bondi 所给的范德华半径。

5.2　固体中氢键结合的组合体

通过氢键形成的有机固体的晶体工程是基于下列因素：(i) 氢键的方向性，(ii) 在室温下氢键的形成是可逆的，(iii) 能够设计和合成出带有特征给体或受体能力的功能团的分子品种。

对氢键结合的晶体的大量晶体学数据进行系统分析，显示出当互补的给体或受体可以利用时，某些类型的功能团几乎总是形成氢键，而其他的则只是偶而形成氢键。将一些实例按照好的或差的给体和受体进行分类，示于图 5.2.1 中。

在中性有机分子中，功能团间氢键的形成通常有三个重要规则：(i) 所有强的给体和受体的位置都全部利用上，(ii) 能形成六元环的分子内氢键，优先于分子间氢键，(iii) 在(ii)中没有用上的剩余的质子的给体和受体将彼此形成分子间氢键。其他的规则和详细的讨论，读者可参

阅 Etter 的文章(*Acc Chem Res*, 1990, **23**: 120~126; *J Phys Chem*, 1991, **95**: 4601~4610)。

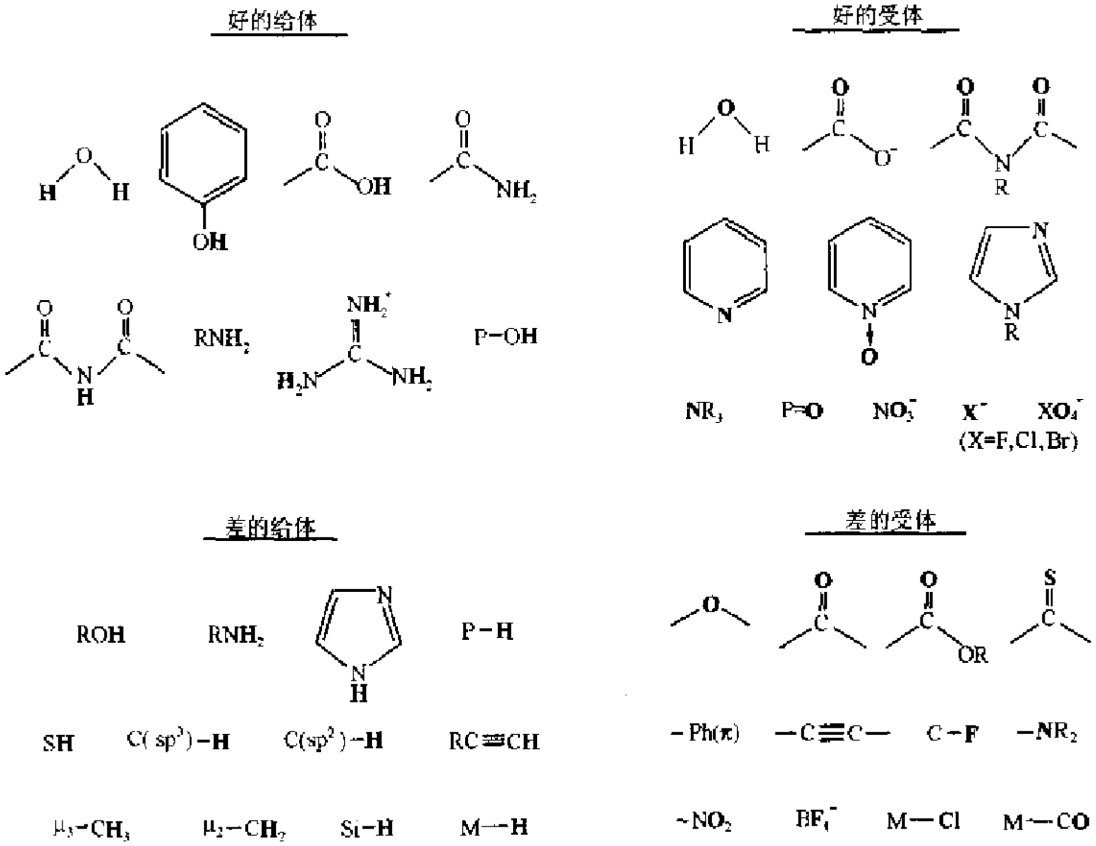


图 5.2.1 按照好的和差的氢键的给体和受体对有机功能团进行分类

(直接形成氢键的原子以黑体字表示)

同一种氢键的给体和受体,可以按不同的方式连接成不同的花样,从而给出不同的多晶型体。5,5-二乙基巴比土酸是个很好的例子,已知它有三种多晶型体,如图 5.2.2 所示。

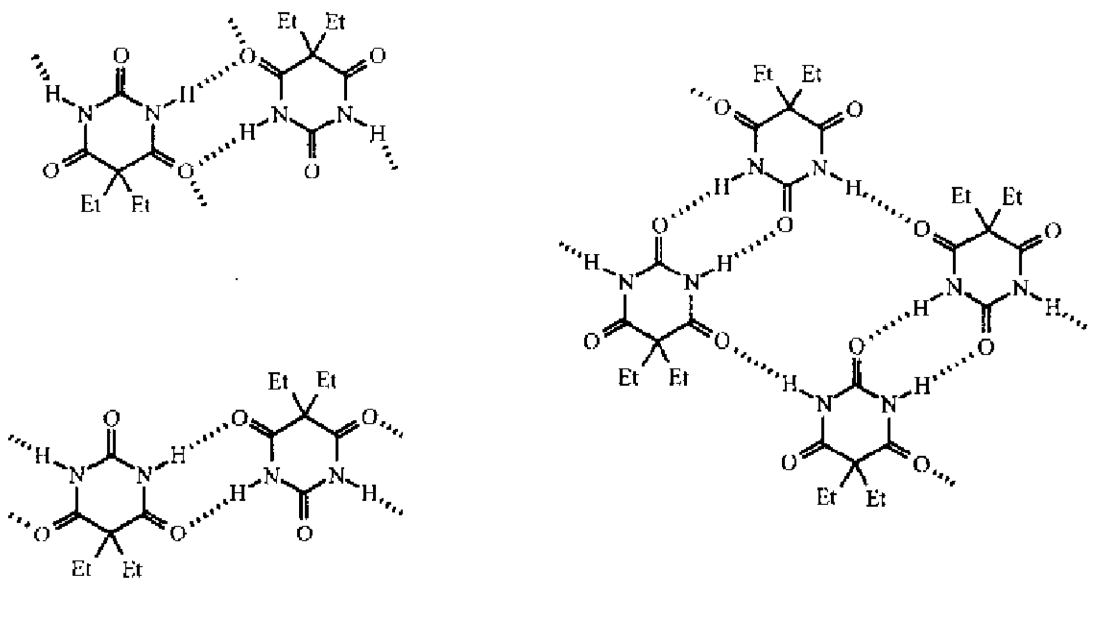


图 5.2.2 5,5-二乙基巴比土酸的三种多晶型体中氢键结合的式样

5.3 超分子化学基础

5.3.1 从分子化学到超分子化学

化学是研究物质及其转化的科学，生命是物质的最高表现形式。常规的、以共价键为基础的分子的化学，是涉及认识和掌握有关分子物种的合成、结构、性质、转化和应用的规律。超分子化学(supramolecular chemistry)的研究对象是由分子间非共价键的相互作用，将分子结合和组织在一起，形成比分子本身要复杂得多的化学物种。超分子化学是高于分子层次的化学，是一个学科间高度交叉发展的科学领域，包含有化学、物理和生物学等跨学科的特色。作为一个新的科学领域，在其诞生、成长和成熟过程中，一些新的概念和新的术语逐渐地发展形成。

虽然“超分子”(“Übermoleküle”)一词早在1930年代中就已用来描述由配位饱和物种聚集而成的高度组织实体，但有关超分子概念却随着科学的发展而不断扩展其内容。超分子(supermolecule)是由两种或两种以上分子依靠非共价键的分子间作用力结合在一起，形成复杂的、有组织的缔合体，并能保持确定的完整性，即具有特定的相行为和比较明确的微观结构和宏观特征。由分子到超分子和分子间键的关系，正如由原子到分子和共价键的关系一样。

超分子具有识别记忆、变换功能和传输功能。识别功能使特定的接受体对底物有选择作用，据此可以设计具有在能量上和空间上能够互相匹配的接受体和底物，使它们互相选择结合成超分子，并将信息存储在特定构造和成键位置中。变换功能是指超分子具有特定的反应性能和催化作用。传输功能是指底物分子具有通过生物膜等功能，其机理是作用物分子和膜中的分子缔合成超分子，再解离和扩散完成。所以超分子的概念部分仍属于分子范畴，而部分已超出传统化学的原子-分子层次，上升到分子以上层次，即有序高级结构。

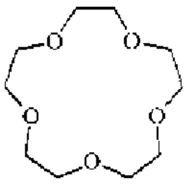
由于分子间作用力的多样性和复杂性，以及对于像生命物质的重要作用和影响，超分子化学的内容已迅速地扩展，不仅包含化学各个分支，还包含物理学、生物学等许多学科，逐渐结合成新的学科领域。

5.3.2 历史的发展

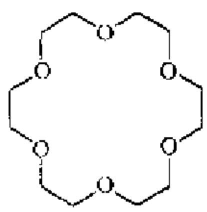
在1947年，Powell利用X射线晶体学阐明晶态“分子化合物”的三维建筑学，开辟了分子包合现象丰富的前沿。他展示出在二氧化硫的β-氢醌包合物中，SO_2客体分子占据通过氢醌分子间的氢键形成双重互相穿插的主体孔穴。这一工作指明了氢键结合的包合络合物和网络的现代晶体工程的道路。1967年，Pedersen报导他发现了冠醚，预示着主客体化学，特别是离子通过膜的迁移的研究，开始了新的时代。1969年以来，Lehn和他的研究组合成了各种大的多环穴状配体(cryptand)和穴状-球形配体(crypto-spherands)，开辟了络合物体系精巧的结构-功能的关系，用超分子化学的语言发展新的概念和名词。在1970年代初期，Cram开始合成手性冠醚，并通过一系列球形配体、半球形配体、空穴配体(cavitands，分子杯)和盒状配体(carcerands，分子盒)等的合成设计，作为生物摹拟体系，由此他阐述了主客体络合作用、预先组织和互补性的一般原理。生物学家长期关注而又缺乏详细几何学基础的分子识别的概念和受体/底物的结合作用，通过受体分子的多样品种的合理设计，被放到一个坚实的基础上。由于他们在分子包合现象上的贡献，Pedersen，Lehn和Cram被授予1987年诺贝尔化学奖。

5.3.3 大环配体稳定的碱金属负离子盐和电子盐

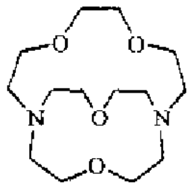
常用的大环配体有冠醚 15C5，18C6，穴状配体 C211，C222 等，它们的结构如下：



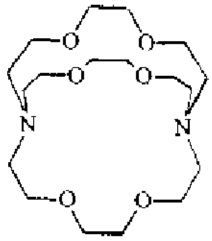
15C5



18C6



C211



C222

第一个碱金属负离子盐 $Na^+(C222)Na^-$ 是在 1974 年由 Dye 制得。金属钠在乙胺中的溶解度极小(约 $10^{-6}\ mol \cdot L^{-1}$)，但当加入穴状配体 C222，溶解度猛增达 $0.2\ mol \cdot L^{-1}$，其反应为：

$$2Na(s) + C222 \longrightarrow Na^+(C222)Na^-$$

当冷到 −15℃ 或更低温度时，溶液中结晶出金色光泽的六角形薄片晶体，化学式为 $C_{18}H_{36}N_2O_6Na_2$。X 射线结构分析说明，在此络合物晶体中有两种配位环境完全不同的钠的物种。其一是处在穴状配体内部，它和 N 及 O 原子的距离说明它是 Na^+ 正离子；另一种则是 Na^- 负离子(natride，以前称为 sodide)，它和相邻原子间的距离很大。

表 5.3.1 从碱金属负离子盐和碱金属的晶体结构估算碱金属负离子的半径(单位为 pm)*

化合物	r_{M^-}(最小值)	r_{M^-}(平均值)	d_{atom}	r_{M^+}	r_M
金属钠			372	102	270
$K^+(C222)Na^-$	255	273(14)			
$Cs^+(18C6)_2Na^-$	234	264(16)			
$Rb^+(15C5)_2Na^-$	260	289(16)			
$K^+(HMHCY)Na^-$	248	277(10)			
$Cs^+(HMHCY)Na^-$	235	279(8)			
金属钾			463	138	325
$K^+(C222)K^-$	294	312(10)			
$Cs^+(15C5)_2K^-$	277	314(16)			
金属铷			485	152	333
$Rb^+(C222)Rb^-$	300	321(14)			
$Rb^-(18C6)_2Rb$	299	323(9)			
$Rb^+(15C5)_2Rb^-$	264	306(16)			
金属铯			527	167	360
$Cs^+(C222)Cs^-$	317	350(15)			
$Cs^+(18C6)_2Cs^-$	309	346(15)			

* HMHCY 代表六甲基六环烯，它是 1,4,7,10,13,16-六氮-1,4,7,10,13,16-六甲基-环十八烷的通俗名称。r_{M^-} 是碱金属负离子半径，r_{M^+} 为碱金属正离子半径。

对比 $Na^+(C222)Na^-$ 和 $Na^+(C222)I^-$ 的晶体结构，虽然两种晶体的空间群不同，但相应的离子-原子间的距离符合得很好。Na^- 和 I^- 的大小非常相近。

到 1987 年，Dye 的研究组已报导利用多种络合剂（主要是 18C6，C222 和 HMHCY），已制得超过 30 种碱金属负离子盐。碱金属负离子(M^-)的大小可用两种方法估算：其一是从碱金属负离子盐的晶体结构中，假定 M^- 和相邻的氢原子接触，按接触距离减去 H 原子的范德华半径(120 pm)；另一种估算方法是从碱金属的晶体结构中，从原子间的接触距离(d_{atom})减去碱金属正离子半径（见表 4.2.2）。表 5.3.1 列出用这两种方法得到的碱金属负离子的半径，它们一般符合得很好。

碱金属(M)和大环配位体(L)在非水溶剂中（如甲基胺）进行反应，可制得电子盐(electride)。电子盐是晶态离子化合物，其中电子作为和碱金属正离子荷电相反的负离子出现。

$$M(s)+nL \rightleftharpoons M^+(L)_n+e^-(溶剂化) \rightleftharpoons M^+(L)_ne^-(电子盐)$$

迄今已合成出 6 种电子盐，并通过 X 射线衍射法测定其结构，它们是：$Li^+(C211)e^-$，$K^+(C222)e^-$，$Rb^+(C222)e^-$（2000 年报导），$Cs^+(15C5)_2e^-$，$Cs^+(18C6)_2e^-$（1983 年第一个被发现）和$[Cs^+(15C5)(18C6)e^-](18C6)$。通常，电子盐在结构上和相应的碱金属负离子盐(alkalide)非常相似，有时还形成一对同晶型体。例如，$Cs^+(18C6)e^-$和 $Cs^+(18C6)Na^-$的空间群都为 $C\,2/c$，它们有着相似的晶胞参数，只是当在负离子位置用 e^- 置换 Na^-后，晶胞体积缩小 3%。

理论和实验都说明电子盐中的电子和碱金属卤化物晶体中色心的电子相似，都是势阱中的电子。电子盐中的电子密度集中在由大的络合正离子密堆积形成的直径为 390～430 pm 的孔穴之中。

将电子盐看作特殊负离子位置上定域的电子图像是过于简单化。实际上，孔穴是由不同大小和长度的通道联接起来。联接孔穴的短而粗的通道，电子和电子的重叠较强；而长而细的通道，电子间的相互作用较弱。这一图像和把电子看作具有波粒二象性的非经典粒子相符。作为说明的实例，在 $Rb^+(C222)e^-$晶体中，存在着一系列直径为 390 pm 的孔穴（如图 5.3.1 中标

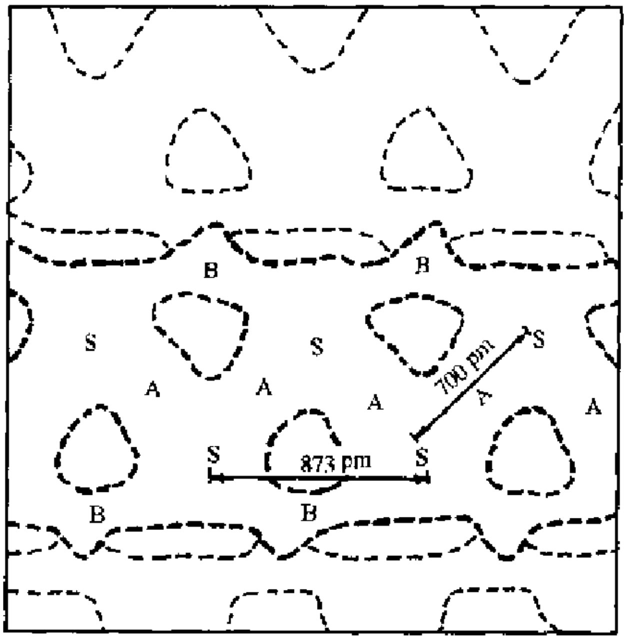


图 5.3.1　在电子盐 $Rb^+(C222)e^-$晶体中主要的孔穴(S)-通道(A)连成的曲折长链，沿 a 轴方向无限延伸

明S 处)，它通过直径为 260 pm 的大通道(A)连接成曲折的长链，相邻孔穴间的距离为 700 pm，孔穴间还有直径为 115 pm 的小通道(B)连接。这一孔穴和通道连接成的梯型长链，在晶体中沿着 *a* 轴方向延伸，图 5.3.1 示出孔穴通道长链的结构，用粗的虚线标明。长链之间还有直径为 104 及 72 pm 的小通道分别沿 *b* 及 *c* 轴方向相连，形成三维体系。这些小通道图中没有标出。

5.3.4 分子识别

超分子不是分子的简单集合，它的结构和特性与它们的纯分子组分的聚集性质不同。超分子组装形成的中心环节是分子识别。一个分子可从另一个分子的几何形状和大小来识别，也可根据氢键的形成、堆叠的相互作用和静电力等化学因素来识别。这两个因素并没有严格界限，分子结合的几何优势会跟随化学因素而出现。

分子识别的研究已围绕着生物功能的原理开展起来，例如底物和接受体蛋白、酶反应、分子间基因数码的读出等，其中分子识别是由给定的接受体分子和底物在结合与选择时发生的能量变化和提供的信息所规定。底物和接受体之间识别的过程要求非共价键的分子间作用力相互配合，使得在空间因素和电子因素都达到近于完美的结果。所以分子识别也被定义为：一个底物和一个接受体分子有着共同的特殊功能，彼此同时进行结合和选择的过程。分子识别是配对物间在几何上和相互作用上的互补性，并发展为几何上的"锁和钥匙"的关系和能量上的双重互补原理。

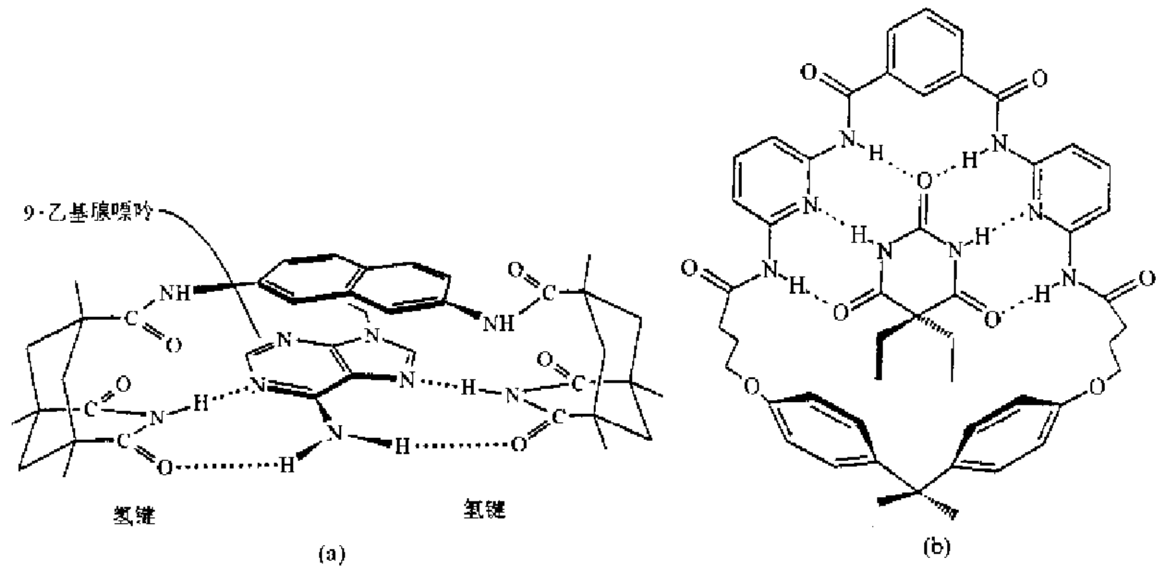


图 5.3.2 通过氢键产生中性分子的识别：(a)腺嘌呤在一个配位体的缝隙中；(b)巴比酸在大环受体中

分子识别的研究通常是在溶液中进行，分子间相互作用的效应通过光谱鉴定，有的则用生物功能来探讨超分子结构。通过分子受体的设计，一些识别过程已得到深入研究，例如：金属正离子对穴状化合物的球形识别、大三环穴状配位体对铵离子及有关底物的四面体识别，以及关于中性分子的结合和识别等。图 5.3.2 示出两个通过氢键进行识别的实例。

5.3.5 晶体工程

超分子化学并不局限在溶液中。结构化学家和晶体学家很快地了解到有机晶体是一个完美的超分子，是在一个惊人的准确水平上，数以百万计的分子互相识别、自行排列。如果说分子是原子通过共价键构建而成，则固态的超分子(晶体)是分子通过分子间的相互作用构建起来。X 射线晶体学对有机晶体结构的研究为分子间的相互作用提供了精确的、不含糊的数据。晶体结构中这种数据的系统研究，可上溯到 1960 年代的后期，曾提出用它来控制晶体的堆积去设计固态反应，这实际上是发展了超分子化学。这种设计是一个新的课题，定义为"晶体工程"。

"晶体工程"是由 Schmidt 创造的词语，是他在研究肉桂酸的光二聚作用过程中涉及有机固体拓扑化学反应时提出的。最初的目的是去设计有机分子使采用某种特定的晶体结构，能在晶体状态发生化学反应，得到区域选择性或立体选择性的产物。许多这种固态反应已设计出来。时至今日，晶体工程已定义为"通过分子堆积了解分子间的相互作用，用以设计具有特定的物理性质和化学性质的新晶体。"晶体工程已成为一门开发利用分子或离子组分间非共价键的相互作用，合理地设计晶体结构，使之得到有价值的晶体的学科。

晶体工程和分子识别的概念非常相似，它们都是以分子间的相互作用操纵超分子组装的技艺，结晶过程是一种高度精确的分子识别的实例。反而言之，晶体工程的目的是沿着分子识别指引的途径进行超分子的自发组装。晶体工程和分子识别是超分子化学的孪生子，都是使分子组分间的功能得到多方面配合，优化分子间不同强度的、定向的和与距离有关的各种相互作用。晶体工程已由结构化学家和物理化学家利用晶体学的知识加以发展，去设计新材料和固态反应。分子识别已由物理有机化学家利用生物的倾向和模拟生物合成过程加以发展。关于这两个领域的方法和目的总结在表 5.3.2 中。

表 5.3.2　晶体工程和分子识别的比较

晶体工程	分子识别
1. 研究固态	主要研究溶液
2. 研究分子的聚集和分散	主要研究分子的聚集
3. 分子间相互作用直接地用 X 射线晶体学得到的几何特征加以研究	间接地用光谱(NMR,UV 等)得到的缔合常数加以研究
4. 设计方案包括控制晶体中分子的空间排列，它将决定晶体具有的物理和化学性质	设计方案限于作为底物和受体两物种的识别，希望模拟某些生物功能
5. 在设计方案中，强的和弱的相互作用独立地或结合起来加以考虑	在设计方案中一般只考虑强的相互作用，如氢键等
6. 设计既包括单组分也包括多组分物种，单组分分子晶体是自我识别的最好例子	设计通常包括作为底物和受体两种不同的物种，理想自我识别发展很少
7. 在主宾络合物中，主体孔穴由几个分子组成，它们的合成较为简单在络合作用中客体分子的几何学和功能性常显得重要	在主宾络合物中，主体孔穴由单个大的环形分子形成，它们的合成一般很难在络合作用中完成，主体骨架相对客体分子起决定作用

5.3.6 自组装

自组装是个含义较广的名词，既可适用于分子，也可适用于超分子。自组装是指一种或多种组分的分子，相互间能自发地结合起来，形成分立的或伸展的分子或超分子。分子自组装是靠共价键，超分子自组装靠非共价键，即各种分子间的作用力。超分子自组装涉及多个分子自发缔合成单一的、高复杂性的超分子聚集体。由分子组成的晶体，也是一种超分子。

超分子的特性既决定于组分在空间的排列方式，也决定于分子间作用力的性质。分子晶体中分子排列结构和分子间作用力有关，也和堆积因子有关。

超分子化学为化学科学提供新的观念、方法和道路，设计和制造自组装构建元件、开拓分子自组装途径，使具有特定结构和基团的分子自发地按一定方式组装成所需的超分子，并进一步聚集成宏观的聚集体。图 5.3.3 示出以 π…π 相互作用的方式进行不可逆自组装的过程。

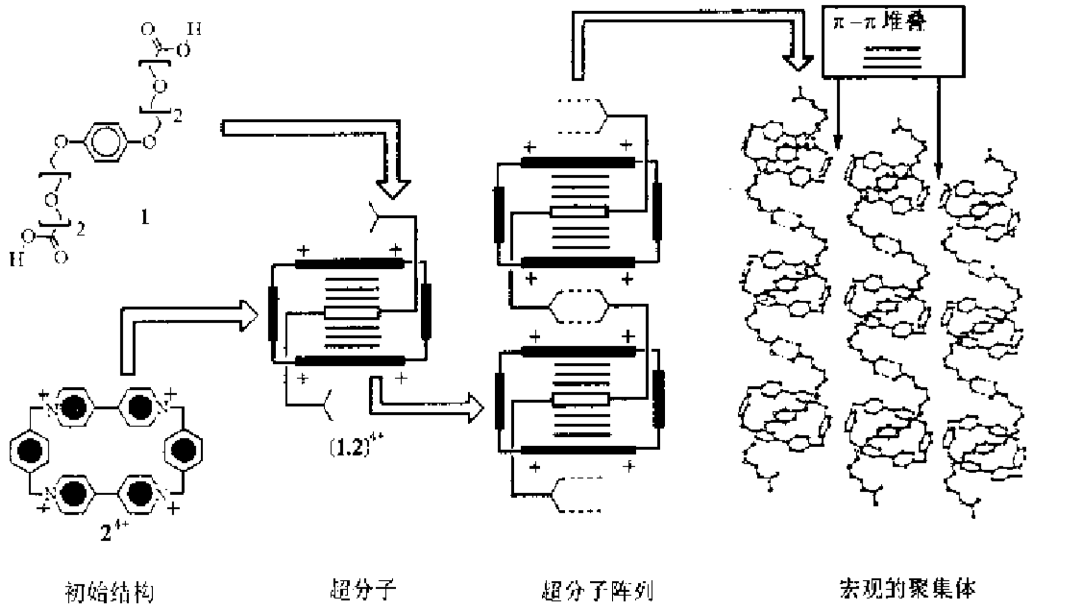


图 5.3.3 超分子自组装和超分子进一步组装成宏观的聚集体

图 5.3.4 示出一些具有互补配位键和互补氢键的分子自组装形成分子盒(a)和分子网球(b)。从(a)图看出卟啉-吡啶共轭体系中的吡啶-酰胺分子基团因内部氢键作用，使卟啉和端基吡啶成垂直排列，构成盒子的两个边，再通过分子中互补的吡啶和 Zn 的配位作用，自组装形成分子盒。从(b)图看出分子中有 8 个位置是互补的氢键结合点，该分子由于空间阻碍因素弯曲成弧片状，两个分子互补匹配，通过 8 个 N—H…O 氢键，形成分子网球。球内的空间可容纳小分子，如 CH_4 和 Xe 等。

5.3.7 超分子合成子

合成子一词是 1967 年由 Corey 引进，表示“用已知的或想像的合成操作所能形成或组装出来的分子中的结构单位。”这个通用的、可变的定义在 30 年后按同样的含义用于超分子。“超分子合成子是用已知的或想像的、包含分子间相互作用的合成操作所能形成或组装出来的超分子中的结构单位。”分子识别和分子间相互作用的空间排列，可像常规有机合成中的相同路

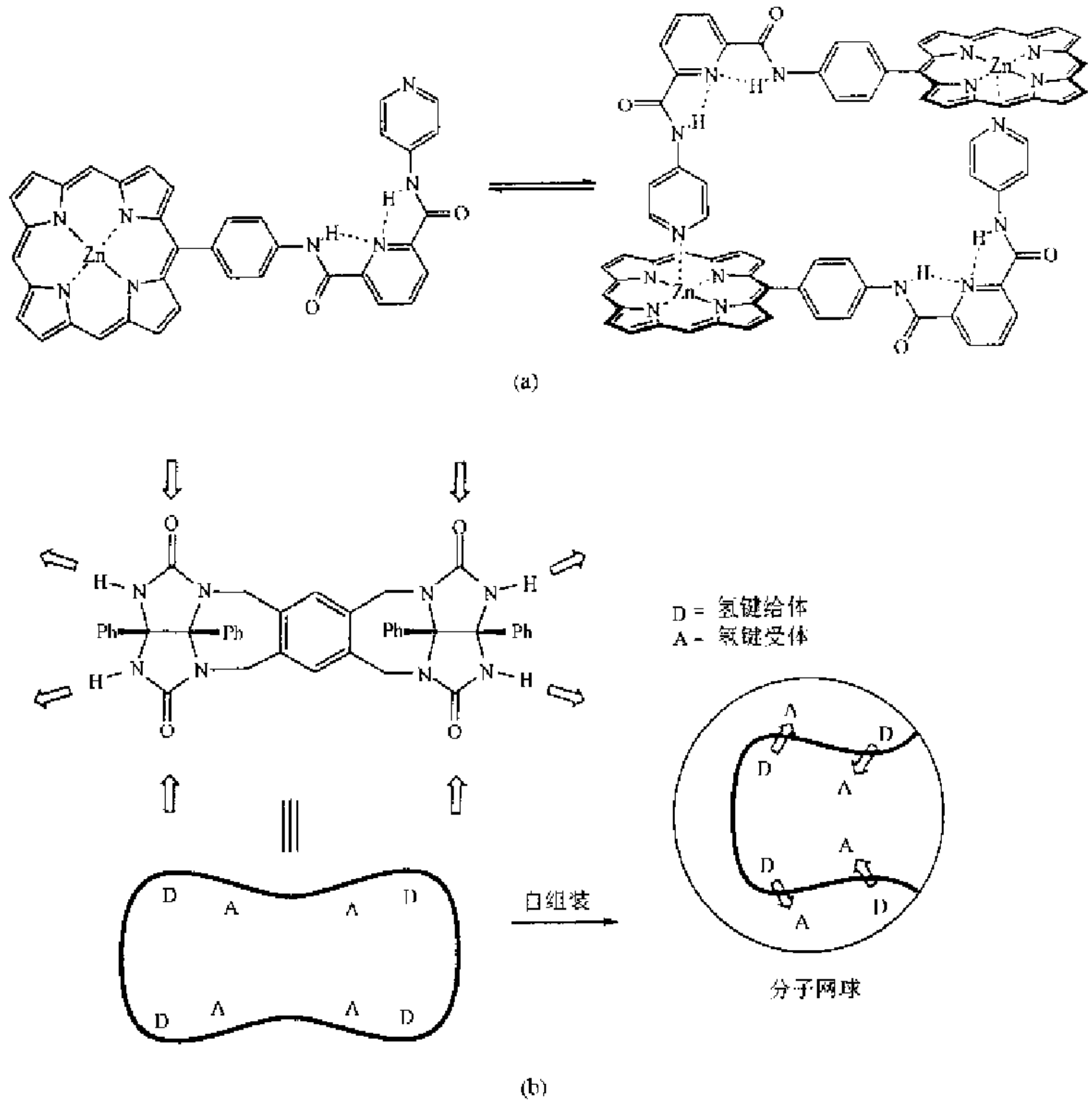


图 5.3.4　超分子自组装：(a)形成超分子的分子盒；(b)形成超分子的分子网球

线进行。实际上，晶体工程的目标是去了解和设计合成子，使它有足够的能力将一种网络结构变成另外一种，而确保其一般性和预示性。图 5.3.5 示出若干超分子合成子的实例。

超分子合成子是从设计的相互作用组合中推得，而不等同于相互作用基团。相互作用基团和合成子的区别虽然是细微的，但却实在地存在，因为超分子合成子把分子片的化学特征和几何识别特征结合在一起，即把明确的和含蓄的分子间相互作用的内容包含在内。当化学和几何学不可避免地联系在一起时，单纯的相互作用基团也可看作是合成子，如图 5.3.5 中 23～25 的 Cl…Cl，I…I 和 N…Br 等。在超分子合成子中除了经常包含强氢键结合的品种外，如 N—H…O 和 O—H…O 等，弱氢键结合的品种，如 C—H…X，也要考虑。虽然弱氢键的能量仅在 2～20kJ · mol^{-1}范围，但在晶体结构和堆积上所起的作用已和常规氢键所起作用相当。

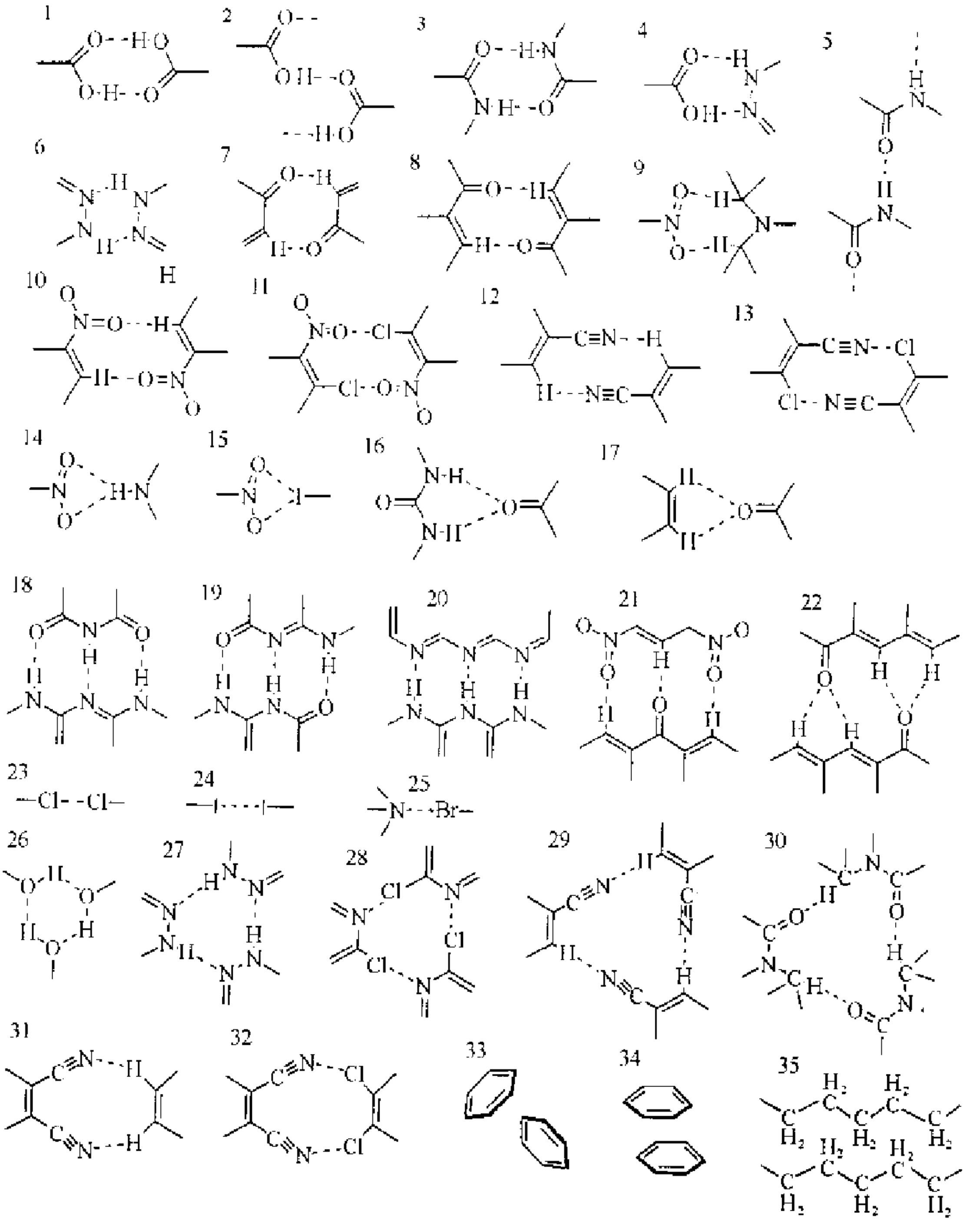


图 5.3.5 有代表性的超分子合成子

5.4 晶体工程中氢键的作用

氢键是晶体工程最常用的一种结合力，通过分子间氢键的形成产生分子识别效应，从而进入晶体工程，构筑出特定的超分子结构。

5.4.1 氢键和晶体堆积

利用超分子合成子控制结构时，氢键对点阵能的贡献必须予以估算，要求选择的合成子在氢键上对总的点阵能有着明显的贡献，否则就不能利用。晶体的点阵能(E_{Latt})通常由四部分组成：静电能(E_e)、推斥能(E_r)、色散能(E_d)和零点能(E_o)：

$$E_{Latt} = -E_e + E_r - E_d - E_o \quad (5.4.1)$$

为了估算推斥能和色散能的贡献，利用原子-原子势能函数，通过对分子或超分子的各个单位间相互作用能的分析，用来解释有机晶体的堆积效应。按这个方法，假定两个分子间的相互作用，可看作组分原子对之间的相互作用的简单加和。这样，有机晶体的点阵能可通过计算中心分子与其周围分子间所有的相互作用能的加和得到。如果中心分子中有 n 个原子，周围 N 个分子中每个分子有 n' 个原子，点阵能可用(5.4.2)式计算：

$$E_{Latt} = \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{N}\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n'} V_{kij} \quad (5.4.2)$$

式中 V_{kij} 是中心分子中的原子 i 和周围第 k 个分子中的第 j 个原子的相互作用势能。每个原子-原子相互作用对，由范德华吸引和推斥相互作用(V_{LJ})、静电相互作用(V_{el})和氢键的势能(V_{hb})等组成。最常用的描述范德华作用的势能表达式为 Lennard-Jones 6-12 势能函数，如(5.4.3)式所示：

$$V_{LJ} = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \quad (5.4.3)$$

式中 r 是原子间的距离，A 和 B 是原子-原子参数，可通过从头计算或经验方法得到。静电作用能用(5.4.4)式表达：

$$V_{el} = \frac{q_i q_j}{Dr} \quad (5.4.4)$$

式中 q_i 和 q_j 为原子 i 和原子 j 的电荷，D 是介电常数。氢键的势能 V_{hb} 实质上是一种特殊的范德华作用能，有时可用改进的 Lennard-Jones 10-12 势能函数，它和(5.4.3)式非常相似，只是将吸引能部分的 r^6 换成 r^{10}。在尿素晶体中，每个尿素分子周围都有 6 个其他尿素分子通过氢键互相结合。通过对尿素晶体势能的计算，说明在总的点阵能中氢键的相互作用能占 85%。

对剑桥晶体学数据库(Cambridge Crystallographic Database)进行系统分析，说明有机晶体通常只在数目有限的几个低对称晶系中出现，大部分为三斜、单斜和正交晶系，优先采用具有平移对称元素的空间群，如 $P2_1/c$ 等。因为这有助于一个分子的突出部分和相邻分子的凹陷部分接触，达到最有效的空间堆积。

堆积系数(C_k)是较简单而很有用的参数，由 Kitaigorodskii 引进，用以判断在所给的晶体排列中一个分子利用空间的效率，如方程(5.4.5)式所示：

$$C_k = \frac{Z \times V_m}{V_{cell}} \quad (5.4.5)$$

式中 V_m 是分子体积，V_{cell} 是晶胞体积，Z 是晶胞中的分子数。

这个简单的模型是假定在晶体中分子力求堆得密，未占空间最小。对有机芳香化合物研究说明，随着芳香环增大，堆积系数增加为 C_k=0.7～0.8。大的平面形芳香分子趋向于面对面地堆叠，而略向边缘位移降低推斥作用对 $\pi\cdots\pi$ 堆叠能的影响。当平面性稍有偏离，就会使堆积系数降到 0.6～0.7 间。低的堆积系数在氢键体系中出现，如尿素为 0.65、苯甲酸为 0.62，比苯的

堆积系数 0.68 低。这是由于氢键结构要采取特殊排列，达到最大限度地形成氢键网络的要求。总之，结构的排列依赖于分子间相互作用的微妙平衡。

5.4.2 晶体工程中氢键的式样

在超分子化学、分子识别和晶体工程领域中，氢键是不可缺少的工具用以设计分子的聚集体。由于晶体的性质依赖于它的结构，利用具有某种特殊性能的原料设计出所需的晶体是可做到的。晶体工程已在许多领域有着丰富的成果，如生物分子底物的结合和识别，反应活性和催化作用、石油化工，以及新的非线性光学材料和铁电材料的合成等。

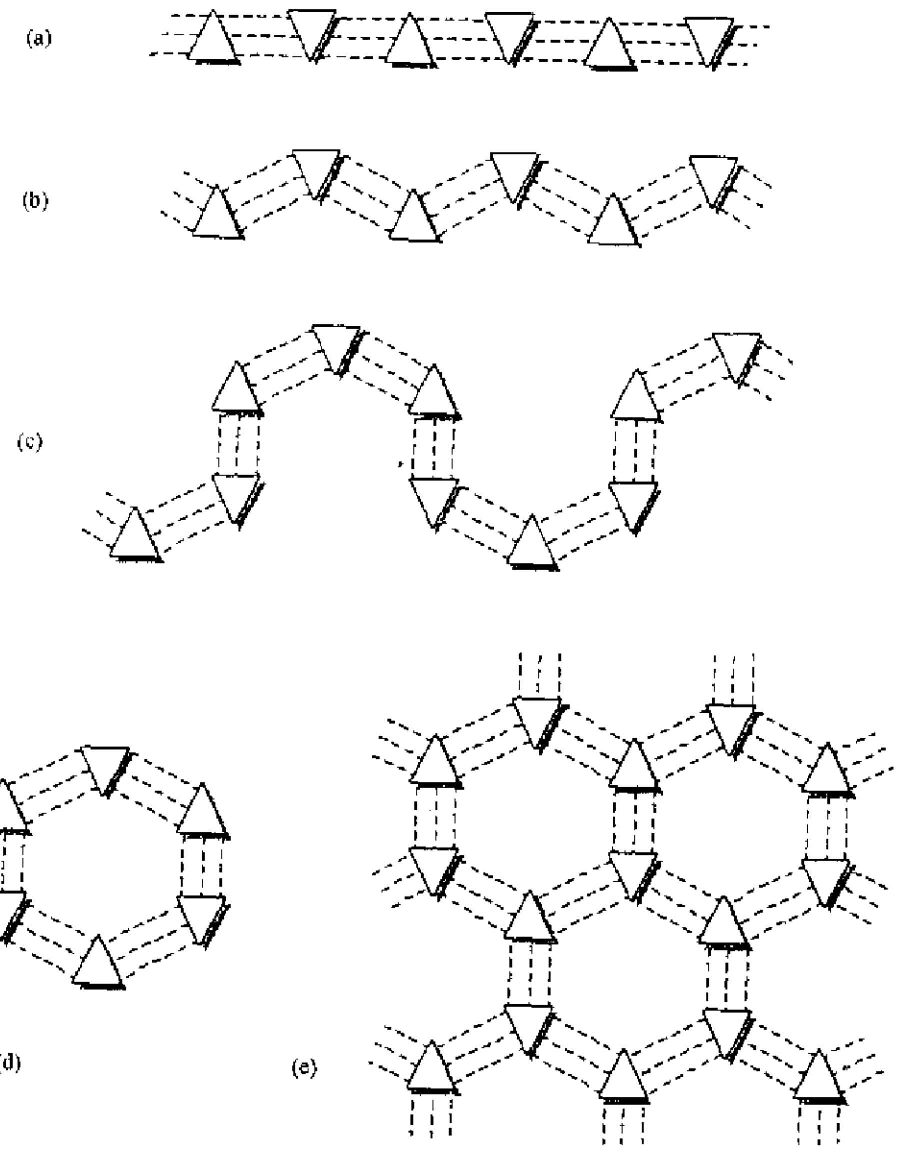


图 5.4.1 条状(a,b)、带状(c)、环状(d)和层状(e)聚集体示意图
图中三角形代表组分(相同的或不同的)，虚线代表分子间相互作用

近年来，晶体工程为了设计出新式样的晶体，对于那些能形成较强的和稳定的分子间相互作用的有机化合物，如碳水化合物、羧酸和酰胺以及无机化合物中相似的物种产生很大兴趣。

通过研究，已在分子水平上，把识别的几何学与功能性和超分子式样的设计联系在一起。反过来这些超分子式样又可以使晶体具有特定的物理性质和化学性质。

有机合成和晶体工程都力求统一到固体的分子识别式样中去。这种情况已通过实验反复地观察到：特定的构建基块或超分子合成子都清楚地显示出优选的式样。包含有这种基块的分子趋于结晶出同时在能量上有利、在密堆积上有效的排列的物种。图 5.4.1 示出晶体工程中一些优选的式样：条状(a 和 b)、带状(c)、环状(d)和层状(e)的聚集体，其中三角形代表相同的或不同的模版组分，虚线代表分子间相互作用。

条状和带状聚集体由于在材料科学中的应用，对晶体工程已显示出其重要性，例如通过氢键产生分子平移的稳定性，使晶体出现极性，这是导致许多物理性质的必要条件。层型聚集体由于能构建出具有特定性能的排列，有利于开拓应用途径，引起人们的兴趣。图 5.4.2 示出由 3,5-二硝基苯甲酸和 4-氨基苯甲酸共结晶形成由氢键结合的极性层。

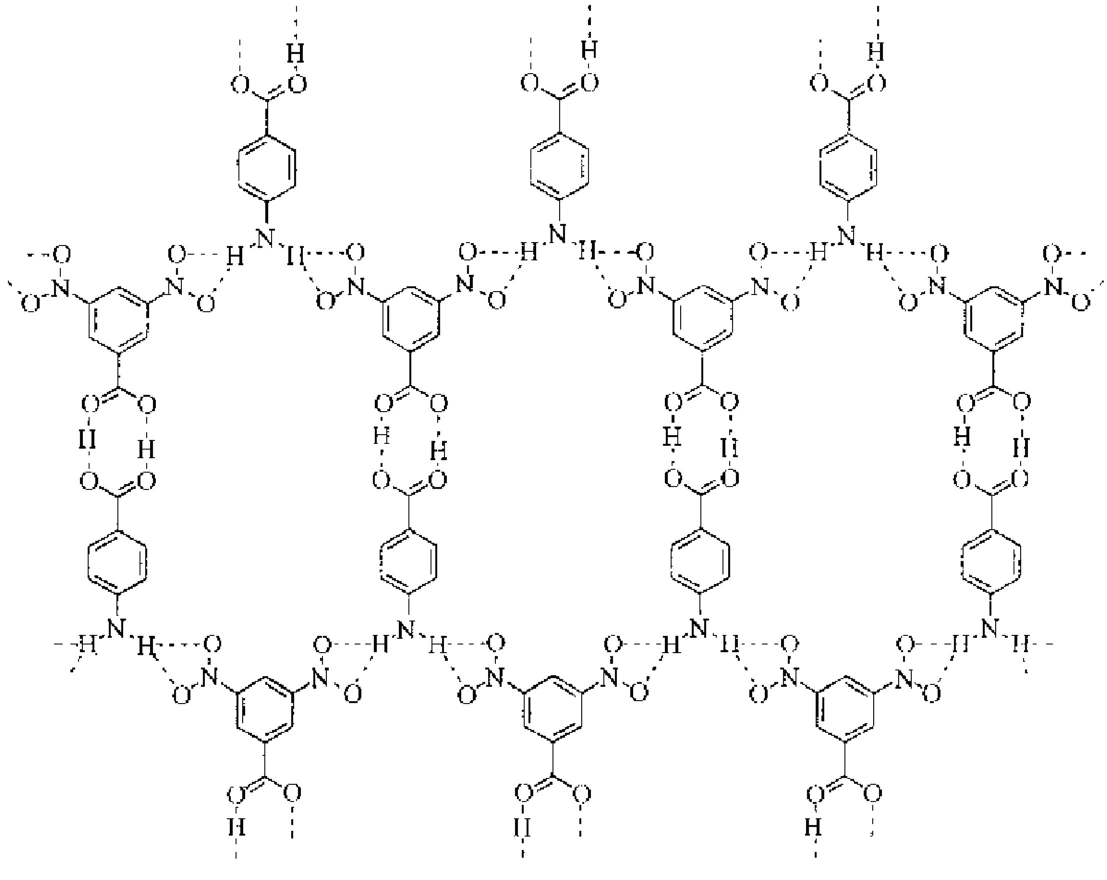


图 5.4.2 由 3,5-二硝基苯甲酸和 4-氨基苯甲酸共结晶形成的极性层

羧酸是晶体工程中为了控制功能团式样常用的化合物，它最普遍的连接式样是形成二聚体(见图 5.3.5 中的 1)和多聚体(见图 5.3.5 中的 2)。含有小取代基的羧酸，如甲酸和乙酸，一般形成多聚体合成子；其他取代基，特别是带芳香基团的羧酸则形成二聚体。例如对苯二酸和间苯二酸形成一维的条带，1,3,5-苯三酸利用它三重轴对称性形成二维氢键结合的层，而金刚烷-1,3,5,7 四羧酸则形成金刚石型的骨架，如图 5.4.3 所示。

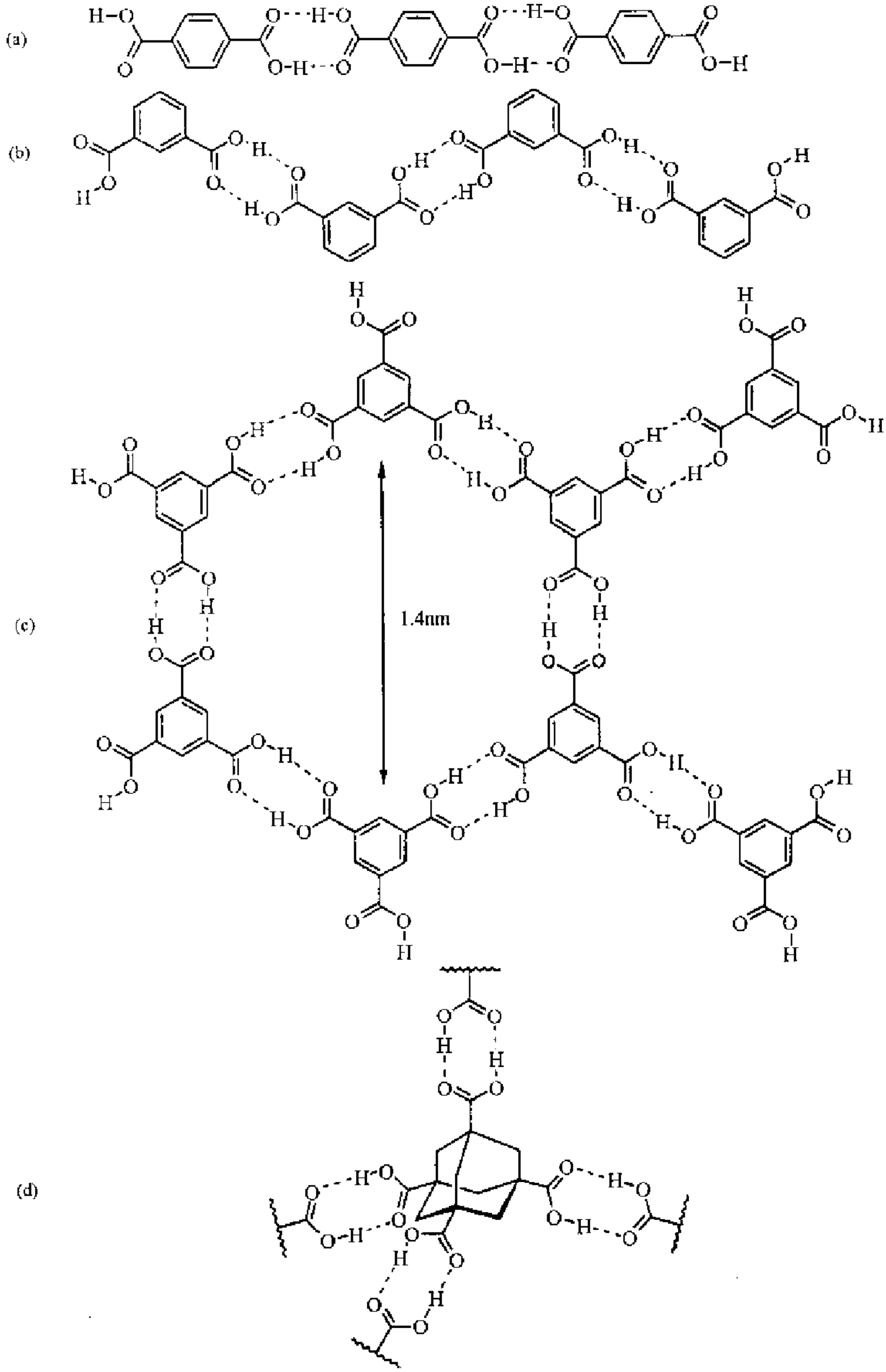


图 5.4.3　由羧酸通过氢键结合成的结构

(a,b)一维带状；(c)二维层状；(d)三维骨架

除强氢键O—H⋯O和N—H⋯O以外，弱的分子间相互作用也将在未来的晶体工程研究中担当重要的角色，引出令人兴奋的成果。C—H⋯O/N和O/N—H⋯π等弱氢键对晶体的堆积也显得愈加重要，并用以设计新的晶体。一些实例示于图5.4.4中。

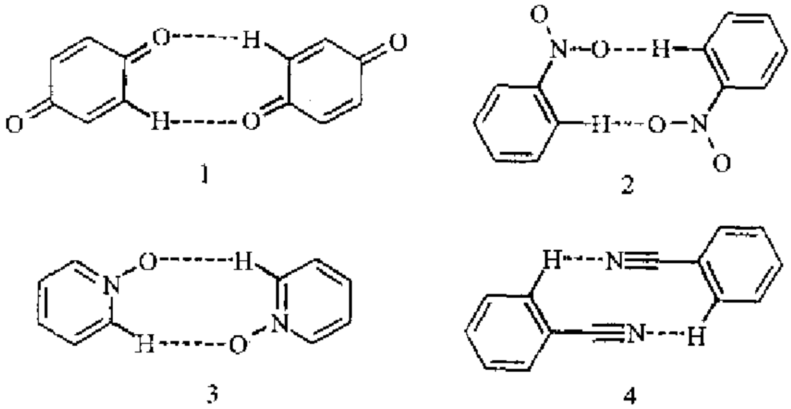


图 5.4.4 弱的C—H⋯O和C—H⋯N氢键的实例

5.4.3 氢键和晶体设计

1. 网络设计

晶体中各种分子间的相互作用必须遵循晶体学定律，它可以用群论和对称性的语言表达。四种基本的超分子结构定义出来，说明在设计分子晶体时，对称性原理可加以利用，如表5.4.1所示。支配着分子间氢键的化学原理可以和严密的对称性分析相结合，用以设计和论断特定的晶体结构。

表 5.4.1 四种基本的超分子结构

结构型式	平移	群对称性
分立的组装	无平移	点群对称性
α-网络	在一个方向上平移	轴群对称性
β-网络	在两个方向上平移	平面群对称性
γ-网络	在三个方向上平移	空间群对称性

一个分立的组装是一种没有平移对称性的超分子化合物，它一定是有限的、一般只含少数分子，但它可能是对称的也可能是不对称的，可以是像分子那样的组合，或是不像分子的组合。图5.4.5示出分立组装的两个实例。

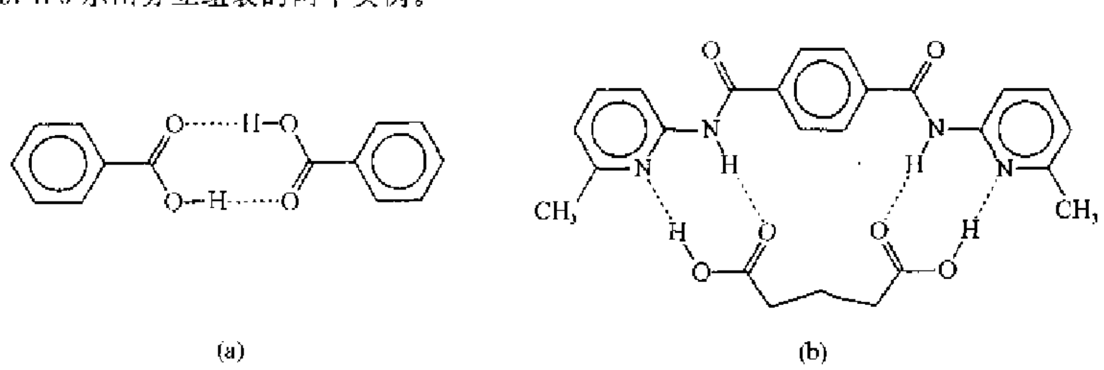


图 5.4.5 分立组装的实例 (a)中心对称的；(b)镜面对称的

通常由分子形成具有平移对称性的超分子结构，它是一种网络，理论上含有数目无限的分子。最简单的网络是有着一级平移对称性的一维 α-网络。一般氢键结合的 α-网络可由单一品种的分子组成，例如二级胺，如图 5.4.6(a)所示；或是有平移关系的分立组装，如简单酰胺二聚体的 α-网络，如图 5.4.6(b)。

一个具有二级平移对称性的超分子结构是一个 β-网络，它包含有可分成独立的 α-网络或分立组装的亚结构。图 5.4.6(c)示出一个简单二酰胺的 β-网络的实例。一个正当设计的 β-网络超分子结构应自然地导出一个层型的分子固体。

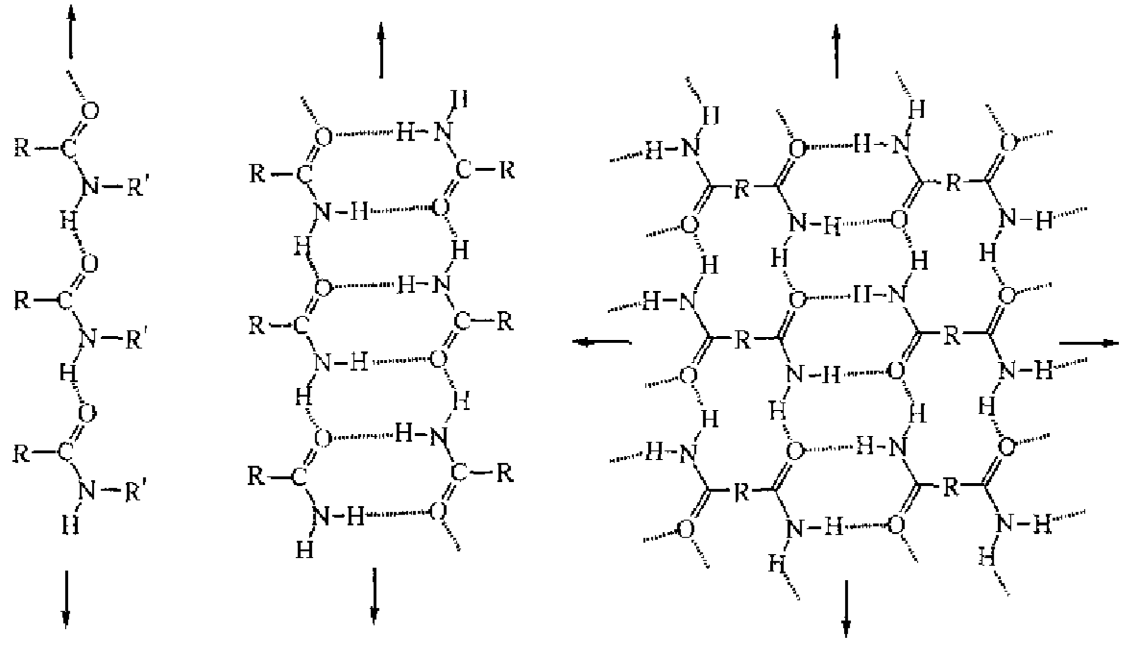


图 5.4.6 (a)具有轴群对称性的 α-网络实例；(b)含有对称中心和轴群对称性的简单酰胺的 α-网络；(c)由适合于简单二酰胺的氢键式样形成的 β-网络实例

第四种也就是最后一种超分子结构型式有着三级平移的对称性，称为 γ-网络。在许多情况下，一个完整的晶体结构就是一个 γ-网络。一个 γ-网络应含有 α-网络或是 β-网络作为它的亚结构。

例如，在一个胍的磺酸盐中正离子和负离子的自组装通过给体和受体位置的精确配合，给出层型结构(即一个 β-网络)，它不是平面型，而是波纹型，因为 S 原子为四面体构型(见图 5.4.7)。如果磺酸根的 R 基团较小，则形成带有交错对插的取代基的双层结构，如图 5.4.7(a)。若 R 基团较大，则形成带有取代基在氢键结合层的反面交替排列的单层结构，如图 5.4.7(b)。若在相邻层间用二磺酸盐提供共价键连接，则可形成 γ-网络，其中可包含各种客体物种，如图 5.4.7(c)。

对于设计一个 γ-网络的其他谋略，是将 1-或 2-维合成子附加到一个三维的骨架上，如 5.6.1节关于金刚石型网络的描述。

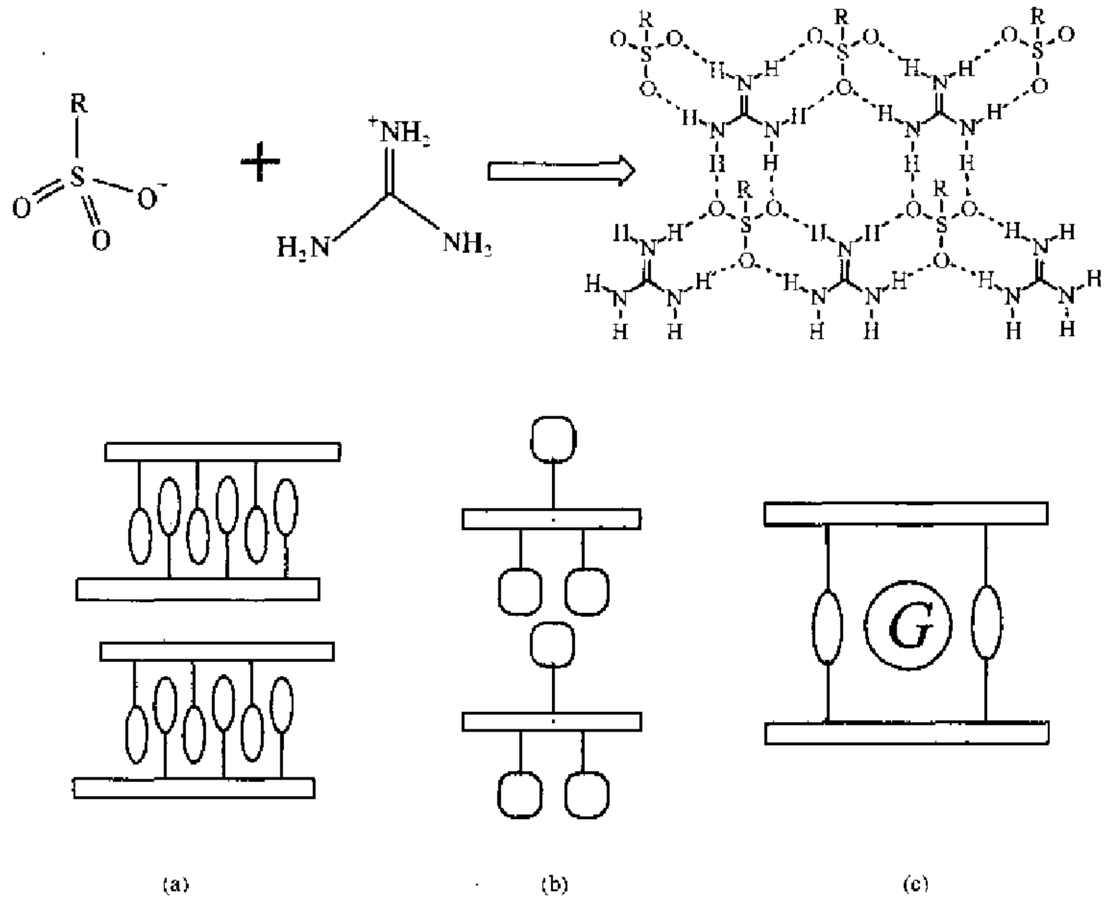


图 5.4.7　胍正离子和磺酸基团通过 N—H⋯O 氢键的自组装给出 β-和 γ-网络

（图中(a)、(b)和(c)的结构式样决定于 R 的大小和所用磺酸基团的性质）

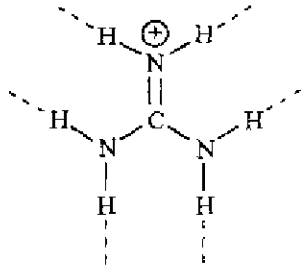
在建立氢键结合的网络时，一个最重要的化学概念是互补性，也就是在数目、形状和原子间距离等方面氢键的给体和受体都得到密切配合。而重要的晶体学概念是对称操作，它把形成每个分子间氢键的两个分子相互关连在一起。一个成功的设计，需要连续的氢键式样，它维持着化学的连结性和联结的对称操作。

2. *超分子瓣状体的构建*

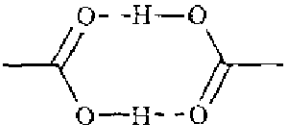
当晶体工程被认为没有能力去论断精确的晶体结构而受非议时，克服这个困难的合理谋略是用强壮的超分子合成子，这里“强壮”的意思是指在晶体点阵中辅助的功能团或其他分子发生改变时，合成子有能力去维持它的尺寸和一般的结构特点。胍正离子(GM^+)**1** 和碳酸基二聚体 **2**(图 5.4.8)在晶体工程中广泛地用作结构基块。已有几种有序的、扩展的氢键网络的实例，说明分子组分自组装成预先规定的堆积式样，能够按照分子的拓扑学作出具有合理的可靠的论断。

分子瓣状体的生成，例如磺酸胍盐，1,3,5-苯三酸等，决定于给体和受体的氢键结合点的数目及组分的三重轴对称性。利用胍正离子(GM^+)**1** 和碳酸氢离子二聚体$(HC^-)_2$**3** 可制得新型的瓣状体$[2GM \cdot 4HC]^{2-}$**4**，示于图 5.4.8 中。由图可见，每个瓣状体中由 2 个 GM^+单元和 4 个 HC^-单元组成准六重轴花瓣，它们是直线形条带结构中的一部分。因为在直线形条带 **4** 中，每个 GM^+单位有着一对自由的氢键给体点，一个带有合适的受体点的“分子连接体”，如对

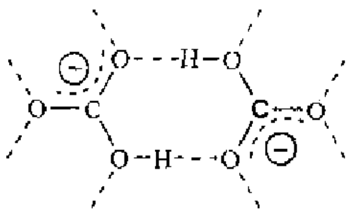
苯二酸盐 **5**,或 4-硝基苯甲酸盐 **6**,都可用作平行条带的桥,形成层状网络。



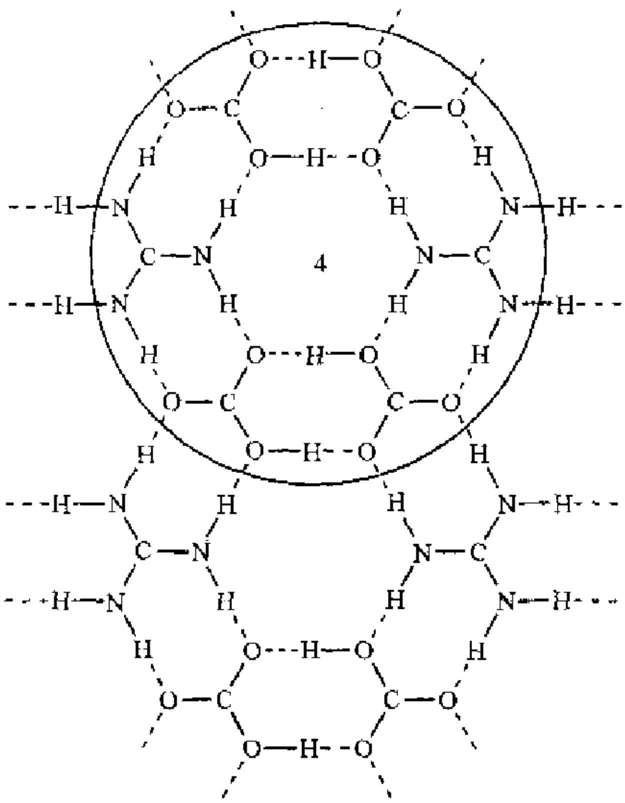
1



2

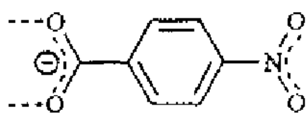


3





5



6

图 5.4.8 构筑超分子瓣状体的基块 1,2,3,瓣状体 4,和分子连接体 5 和 6

(注意 2 和 3 的差别)[参看:Mak T C W, and Xue F. *J Am Chem Soc.* 2000, **122**:9860~9861]

3. 管道型和层型负离子主体结构的设计

尿素包合物是管道型主宾体系的经典例子。由尿素、硫尿、硒尿、羧酸、碳酸根离子和一些中性分子一起可构建出多样性的主体结构。其中碳酸和羧酸表现出很高的通过氢键形成分子缔合的倾向。

图 5.4.9 示意表示由两种合成子互相通过氢键结合,形成管道型的主体结构,其中可包合

(a)疏水型的客体分子和(b)带有亲水基团能和主体形成氢键的客体分子。

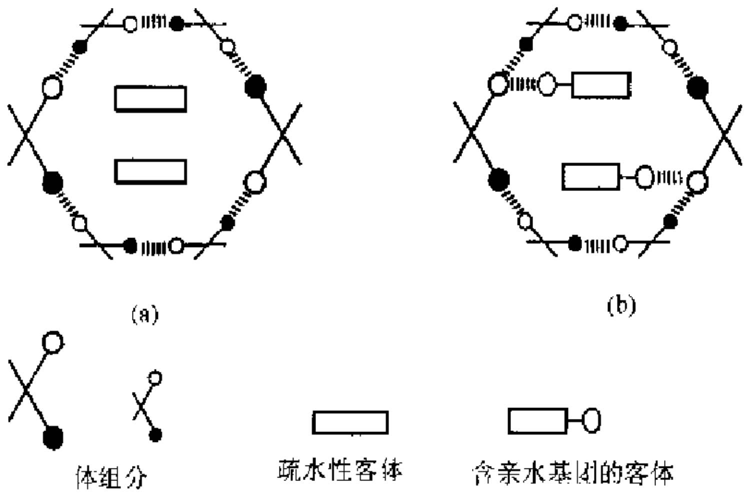


图 5.4.9　两种合成子通过氢键形成管道型的主体结构投影示意图

(a)包合疏水性客体分子,(b)包合带亲水基团并和主体形成氢键的客体

图 5.4.10 示出在$(C_2H_5)_4N^+ \cdot HCO_3^- \cdot (NH_2)_2CO \cdot 2H_2O$晶体中,由尿素、碳酸氢离子和水通过氢键组成层型的主体结构。在这层中,两个尿素分子和两个碳酸氢离子分别以氢键结合成二聚体,这两种二聚体交替排列通过氢键形成条带结构,条带之间再由水分子通过氢键桥连成层型的主体结构。

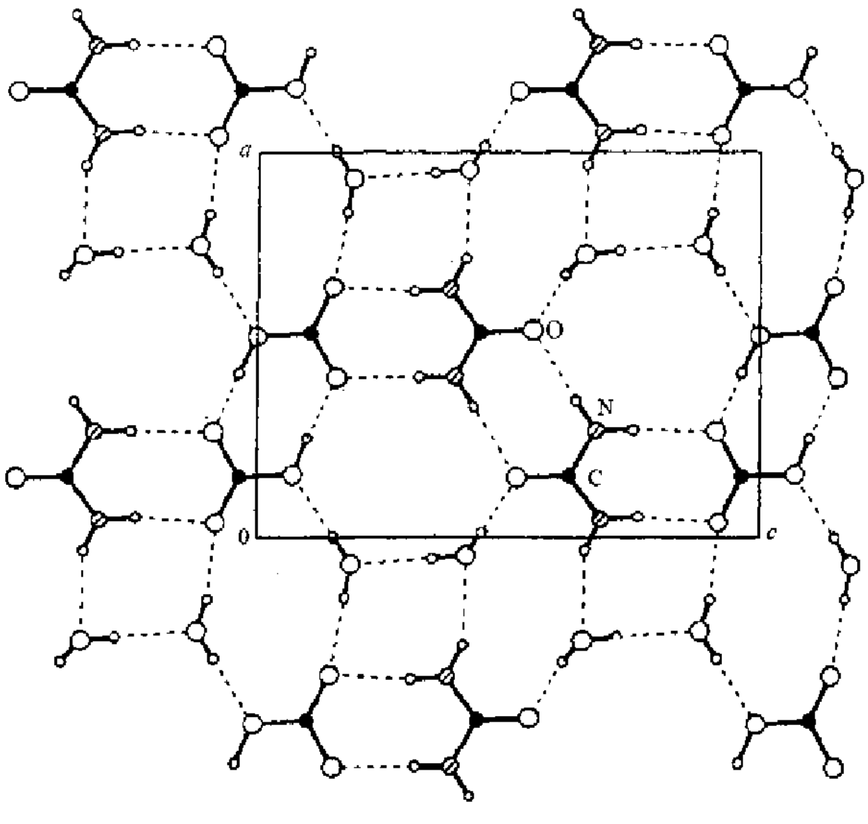


图 5.4.10　在$(C_2H_5)_4N^+ \cdot HCO_3^- \cdot (NH_2)_2CO \cdot 2H_2O$晶体中,
尿素、碳酸氢离子和水通过氢键组成层型主体结构

5.5 配位键的超分子化学

过渡金属的配位几何学和配位体相互作用位置的方向性特征，提供了合理地合成各类超分子的无机和金属有机体系的蓝图。当今的研究工作集中在两个主要领域：(i) 从一些组分的分子间缔合作用，构建新的超分子；(ii) 将分子单元组织成一维、二维和三维阵列。在固体中，超分子和超分子阵列可进一步相互缔合，形成巨大的、宏观的凝聚体，即高序超分子结构。

5.5.1 超分子的主要类型

已合成的超分子，包括大的金属环(metallocyclic ring)、螺旋环(helices)、主-客体络合物，以及联锁结构(interlocked structure)等，例子包括联锁环状化合物(catenanes)、转子化合物(rotaxane)和绳结化合物(knots)。

最简单的联锁环状化合物是[2]联锁双环([2]catenane)，它含有两个联锁在一起的环。联锁多环化合物(polycatenane)是由 3 个或更多的环一个套一个地联琐成线形。一个转子化合物有一个环(或一个念珠)被一两端带有“塞子”的线形组分(或一条带子)串在一起。一个多转子化合物(polyrotaxane)则是在同一条带上串有多个环。一个分子项链(molecular necklace)是一环形寡聚转子化合物，是由一条封闭的带子串上几个环。对一个三叶结(trefoil knot)有两种拓扑异构体。上述这些化合物的几何形态示于图 5.5.1 中。

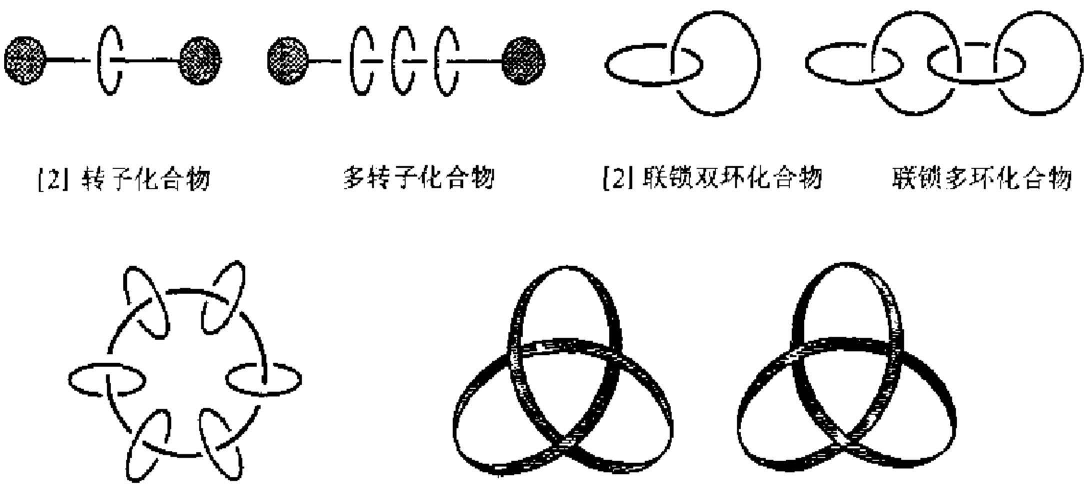


图 5.5.1 联锁环状化合物、转子化合物、分子项链和绳结化合物

一些有趣的超分子的代表性例子叙述于下：

1. 高铁轮(ferric wheel)

最著名的大的金属环的例子是“高铁轮”$[Fe(OMe)_2(O_2CCH_2Cl)]_{10}$，它是由以氧为中心的三核铁化合物，$[Fe_3O(O_2CCH_2Cl)_6(H_2O)_3](NO_3)$和 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 在甲醇中反应制得。X 射线结构分析表明它是一个十聚轮状化合物，直径约 1200 pm，其中心有一个小的空洞。每一对 Fe(Ⅲ)原子由两个甲氧基和一个 O,O'-氯代醋酸基团桥连，如图 5.5.2 所示。

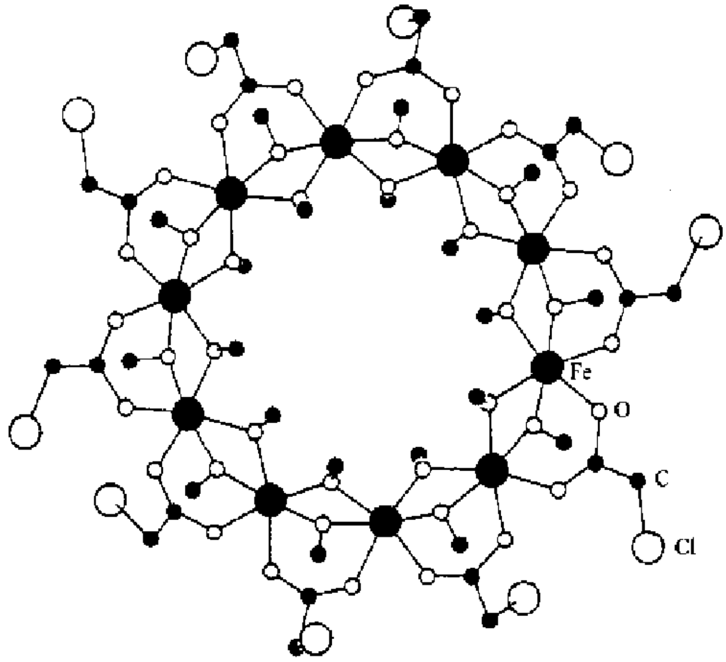


图 5.5.2　高铁轮的分子结构

2. 活门囚笼复合物(hemicarceplex)

一个囚笼分子是具有封闭表面、球形的主体分子，其内部有空穴，可以囚禁客体物种，如小的有机分子和无机离子，形成囚笼复合物。一个活门囚笼分子是含有门的囚笼分子，其门大到能让囚禁的客体分子在高温时逃逸，但在正常的实验室条件下保持稳定。示于图 5.5.3 的活门囚笼复合物是由 Cram 设计合成，其中囚笼分子具有理想的 D_{4h}对称性，四重轴大致和二茂铁的客体分子的长轴一致。二茂铁处在对称中心上，所以它是全交错的 D_{5d}构象。连接活门囚笼复合物的南北两半球的 1,3-二亚氨苯基排列成桨状，围绕中心空穴的圆周成桨状轮。

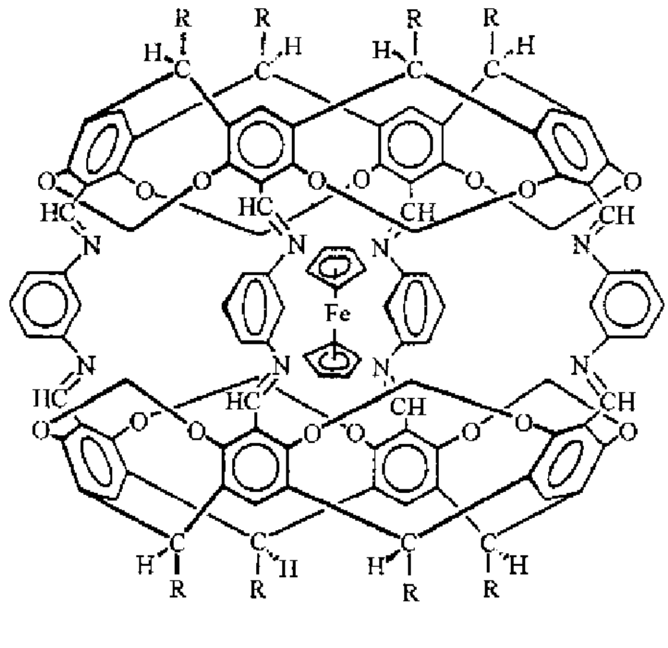


图 5.5.3　由活门囚笼主体分子囚禁一个二茂铁客体分子组成一个活门囚笼复合物

3. Pt(Ⅱ)[2]联锁双环化络合物

吡啶基N原子和Pt(Ⅱ)间的配位键通常是很稳定的，但在高浓度高极性介质中，形成这些配位键的反应变成可逆的。图5.5.4示出一个二核环状Pt(Ⅱ)络合物总体上单方向转变为一个二聚的[2]联锁双环化合物骨架。溶液冷却后，它能以硝酸盐形式分离出来。

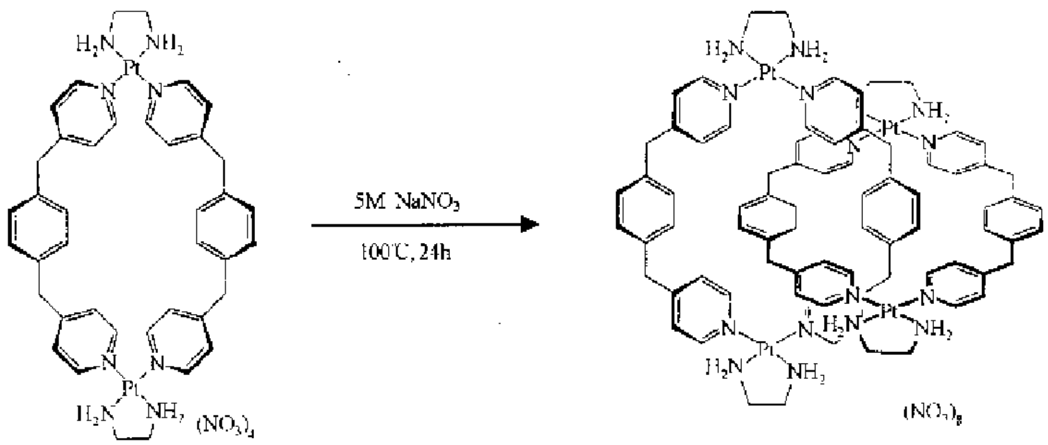


图5.5.4 Pt(Ⅱ)[2]联锁双环化合物的自组装

4. 螺旋体

在一个螺旋体中，多变配体沿着螺旋轴扭曲地围绕金属原子，所以它的配位点和金属离子的配位要求相匹配。螺旋体的两种对映体分别以*P*-标示为右手螺旋，*M*-标示为左手螺旋[见图5.5.5(a)]。一个*M*-型双Cu(Ⅰ)螺旋体的例子示于图5.5.5(b)中。含有最多达五个Cu(Ⅰ)中心的双螺旋体以及含有被寡聚二嗪配体包裹的八面体Co(Ⅱ)和Ni(Ⅱ)中心的三螺旋结构已合成出来。

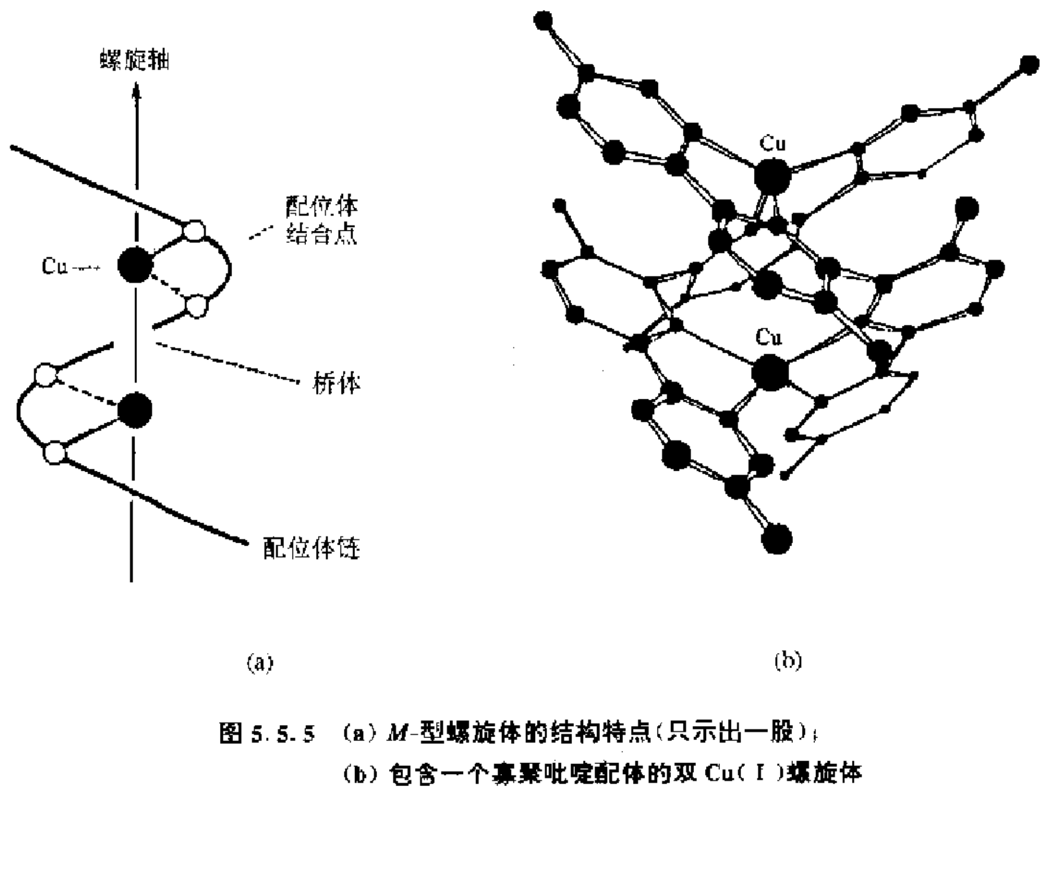


图5.5.5 (a) *M*-型螺旋体的结构特点(只示出一股)；
(b) 包含一个寡聚吡啶配体的双Cu(Ⅰ)螺旋体

5. 分子三叶结

第一个分子三叶结(molecular trefoil knot)已按示于图 5.5.6 的方案成功地合成出来。一种含有两个酚基 1,10-菲咯啉单位用四亚甲基连接体结合在一起的特殊设计的配体,和[Cu$(CH_3CN)_4$]BF_4 反应,产生二核双螺旋体,这个前体进一步在很稀条件下,用两倍量的六亚乙基乙二醇的二碘衍生物在有 Cs_2CO_3 存在时进行处理,形成低产率的环状络合物。最后将这螺旋型二铜络合物脱去金属,即得到所希望的、保留拓扑手性的游离三叶结。需要注意在决定性的环化步骤中,双螺旋的前体是和没有螺旋的物种成平衡的,它会导致形成没有结的二铜络合物,在其中围绕两个 Cu(Ⅰ)中心有两个 43 元环以面对面的方式排列,如图 5.5.7 所示。

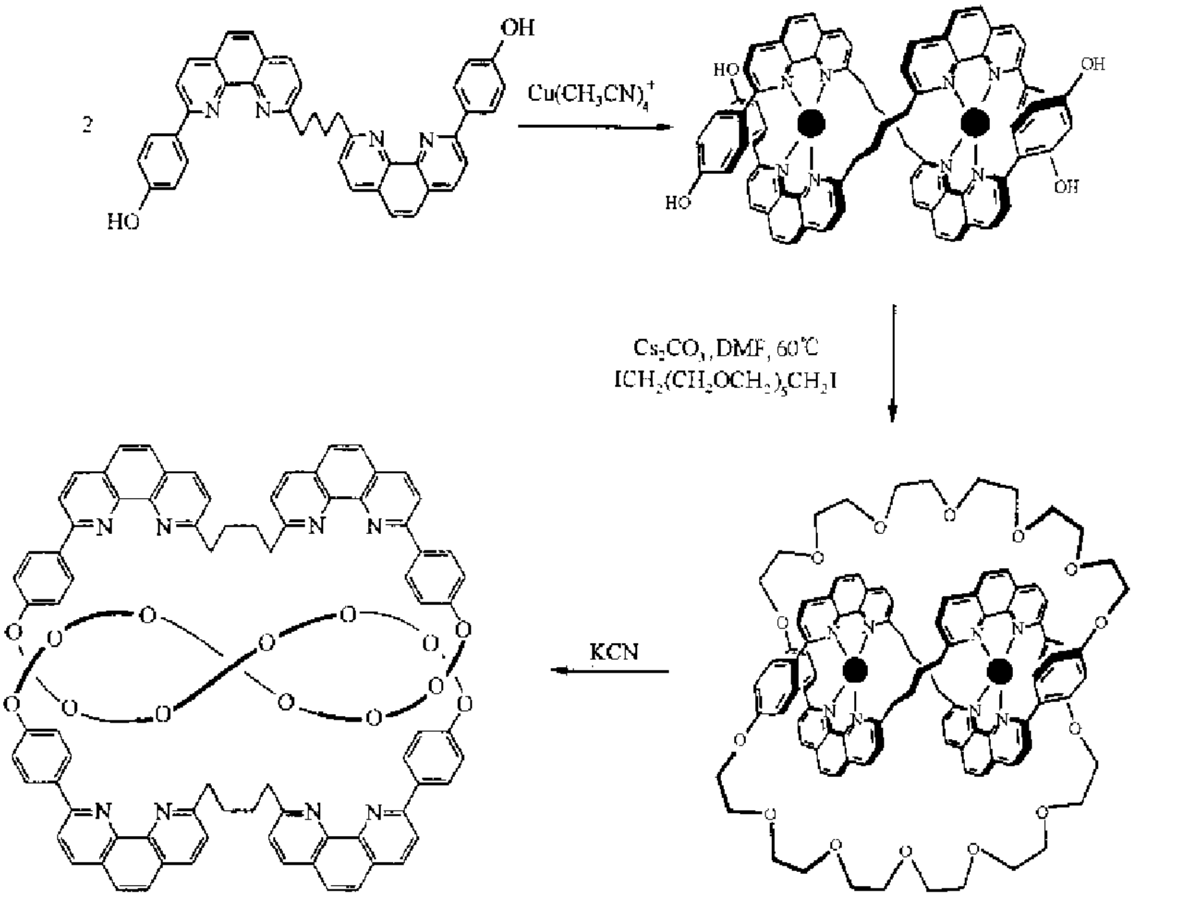


图 5.5.6 二铜的和游离的三叶结的合成方案

[参看:Dietrich-Buchecker C O, Guilhem J, Pascard C, and Sauvage J-P. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1990, **29**: 1154~1156]

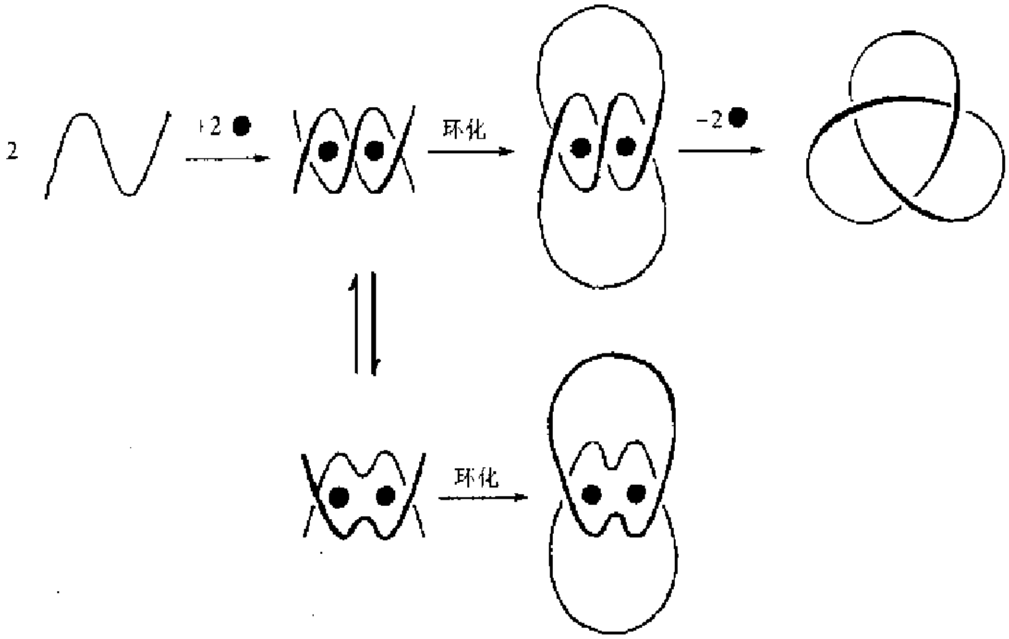


图 5.5.7　游离三叶结和一个不成结的产物的模板合成

5.5.2　合成的谋略

对于无机超分子和一维、二维及三维配位聚合物的合成，有两种基本的方法得到发展：

(1) 以过渡金属离子用作结点、双功能配体用作连接棒。常用的连接棒配体是假卤化物，如氰化物、硫氰酸盐和叠氮化物，以及 N-给体配位体，如吡嗪、4,4′-二吡啶和 2,2′-二嘧啶。一些一维、二维和三维构建的式样从这一谋略中形成，如图 5.5.8 所示。

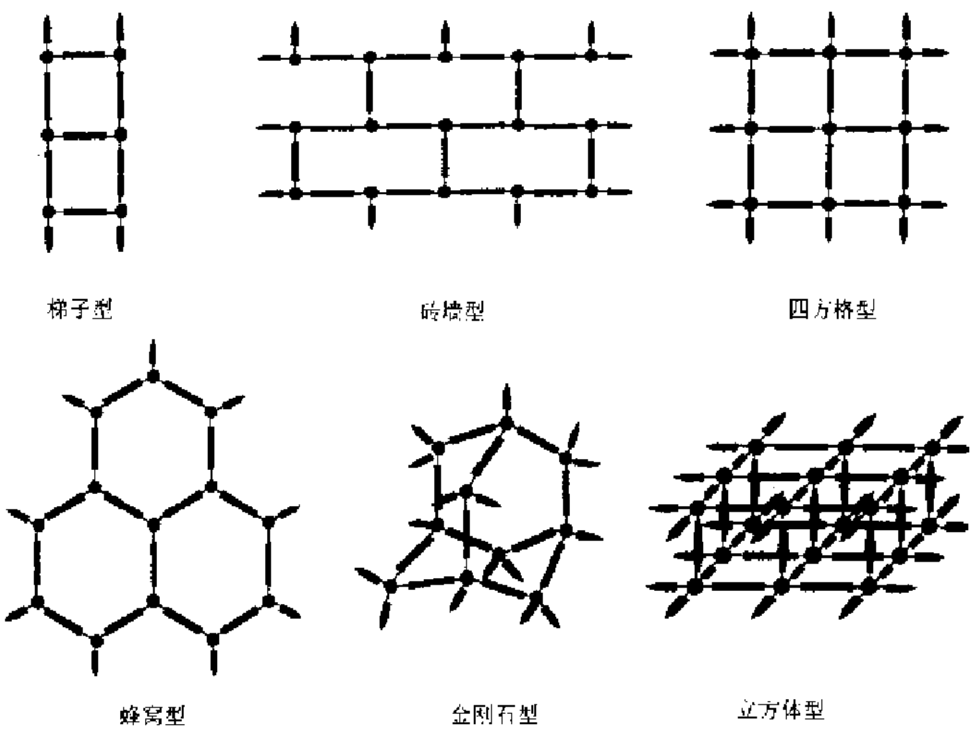


图 5.5.8　过渡金属用双功能连接棒配体连接形成的式样的图形表示

下面示出一个分子栅格的实例。将 6,6'-双[2-(6-甲基吡啶)]-3,3'-哒嗪(Me_2bpbpz)和 Ag(CF_3SO_3)进行反应,可自组装成分子式为[$Ag_9(Me_2bpbpz)_6](CF_3SO_3)_9$ 的络合物。X 射线结构分析表明,$[Ag_9(Me_2bpbpz)_6]^{9+}$ 正离子形成一个 3×3 四方栅格,其中两组 Me_2bpbpz 的位置分别处在 Ag(Ⅰ)中心的平均平面的上部和下部,Ag(Ⅰ)由 4 个 N 原子以变形四面体形式配位,如图 5.5.9 所示。

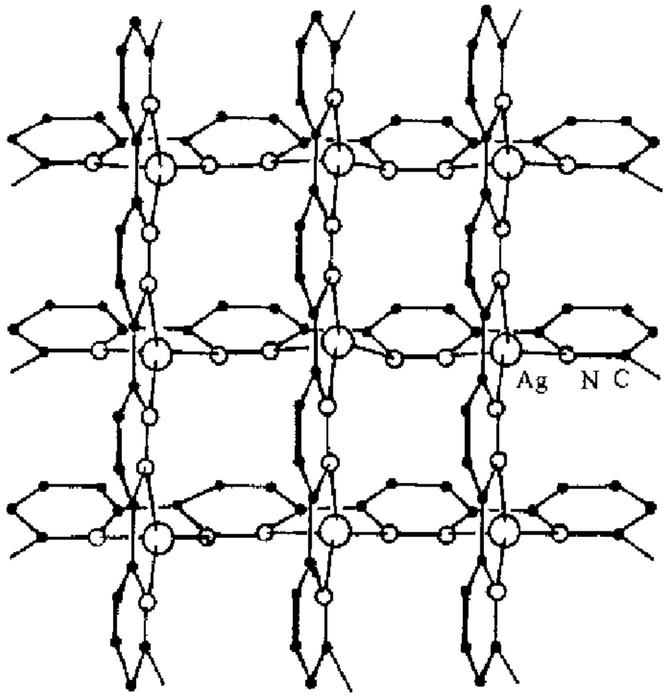


图 5.5.9　3×3 四方分子栅格$[Ag_9(Mebpbpz)_6]^{9+}$的结构

[参看:Baxter P N W, Lehn J-M, Fischer J, and Youinou M-T. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1994, **33**: 2284～2287]

(2) 外配位基的多变配体用以连接过渡金属离子,使之成为结构基块。这种配体的一些实例如 2,4,6-三(4-吡啶)-1,3,5-三嗪,寡聚吡啶以及 3-和 4-吡啶置换的卟啉等。

下面几节将从最近的文献中选择一些实例,用以阐明过渡金属超分子化学中研究活动的创造力。

5.5.3　分子多边形体和分子管

1. 镍轮(nickel wheel)

水合醋酸镍与过量的 6-氯-2-吡啶酮(Hchp)反应,得产率达 60%的一个新的十二核镍络合物,它可以在四氢呋喃中重结晶,得$[Ni_{12}(O_2CCH_3)_{12}(chp)_{12}(H_2O)_6(THF)_6]$晶体。X 射线结构分析表明这个轮状分子处在晶体学的三重轴上,其中有两类 Ni 原子呈变形的八面体配位:Ni(1)和醋酸的 3 个、chp 配体的 2 个和水的 1 个,共计 6 个 O 原子结合;Ni(2)和醋酸的 2 个、chp 的 2 个、水的 1 个、THF 的 1 个,共计 6 个 O 原子结合,见图 5.5.10。除 THF 外,所有的配体都是和相邻两个 Ni 原子桥连。镍轮的结构和高铁轮($[Fe(OCH_3)_2(O_2CCH_2Cl)]_{10}$,图5.5.2)相似。这两个络合物都是由 M_2O_2 环相交形成封闭的链,每个环附加一个醋酸配体桥连。差别

在于高铁轮的羧酸根均在环的外侧，而镍轮有一半醋酸配体处在中心空穴的内部。

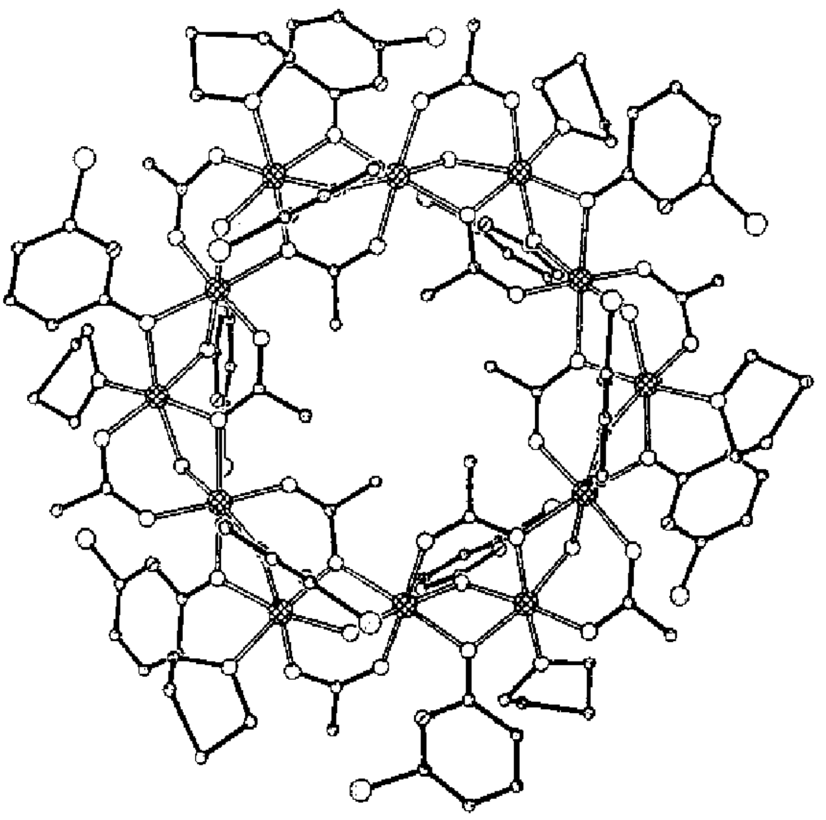


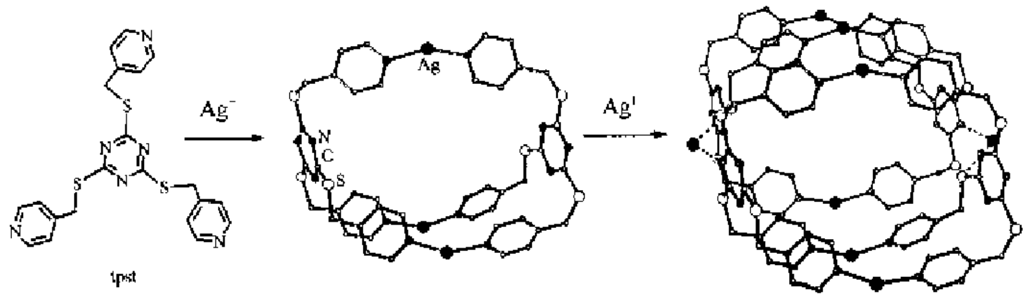
图 5.5.10 镍轮的分子结构

[参看：Blake A J, Grant C M, Parson S, Rawson J M, and Winpenny R E P. *Chem Commun*, 1994, 2363～2364]

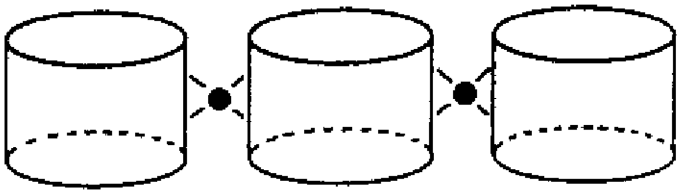
2. 纳米尺寸的管状节

配位体 2,4,6-三[(4-吡啶)甲基硫基]-1,3,5-三嗪(tpst)具有 9 个和过渡金属结合点，进行超分子体系的自组装。当它和 $AgNO_3$ 以 1∶2 的摩尔比在 DMF/MeOH 中反应，然后加入 $AgClO_4$，可得产物 $Ag_7(tpst)_4(ClO_4)_2(NO_3)_5(DMF)_2$。在这晶体结构中，2 个 tpst 配体和 3 个 Ag(Ⅰ)离子配位形成双环，Ag(Ⅰ)显示近直线 AgN_2 配位两个双环由一对桥连 Ag(Ⅰ)离子的 Ag—N 和 Ag—S 键固定在一起，形成纳米大小的管状节[$Ag_6(tpst)_4$]，见图 5.5.11(a)。其尺寸为 1.34×0.96×0.89 nm^3，在其内部包合 2 个 ClO_4^- 和 2 个 DMF 分子。这些管状节作线性排列，由桥连的 Ag—N 和 Ag—S 键连接在一起，形成无限长链，如图 5.5.11(b)所示。在其中桥连 Ag(Ⅰ)离子显示变形四方形的 AgN_2S_2 配位型式，NO_3^- 处在 Ag(Ⅰ)离子附近，镶嵌在线性聚合物之间。

两个独立的 tpst 配体，每个都和 4 个 Ag 结合，但有不同的配位式样：3 个吡啶基的 N 加一个硫醚的 S 或 3 个吡啶基的 N 加一个三嗪的 N。银原子显示两类配位式样：正常的直线型 AgN_2 和非常少见的变形平面四方形的 AgN_2S_2。



(a)



(b)

图 5.5.11 (a) 纳米尺寸管状节[$Ag_6(tpst)_4$]的形成和结构，由桥连 Ag(I)离子形成的键以虚线表示；(b) 管状节连接成线性聚合物

[参看：Hong M，Zhao Y，Su W，Cao R，Fujita M，Zhou Z，and Chan A S C. *Angew Chem Int Ed Engl*，2000，**39**：2468～2470.]

3. 无限的管

2-胺基嘧啶(apym)，Na[$N(CN)_2$]和 $M(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (M＝Co，Ni)反应，可得 M[$N(CN)_2$]$_2$(apym)，它堆积组成无限的、四方形截面的分子管。在每条管中，金属原子构成顶点，并和 3 个连接配体 $N(CN)_2^-$ (二氰氨)形成边，见图 5.5.12。金属原子的八面体配位由两个连接配体的链配齐(酰胺的氮不配位)，这配体占据每条边的外侧，如像单啮 apym 配体。分子管的边长为 486.4 pm(当 M＝Co)和 482.1 pm(当 M＝Ni)。在晶体结构中，管间通过端接的 apym 配体出现大量氢键。

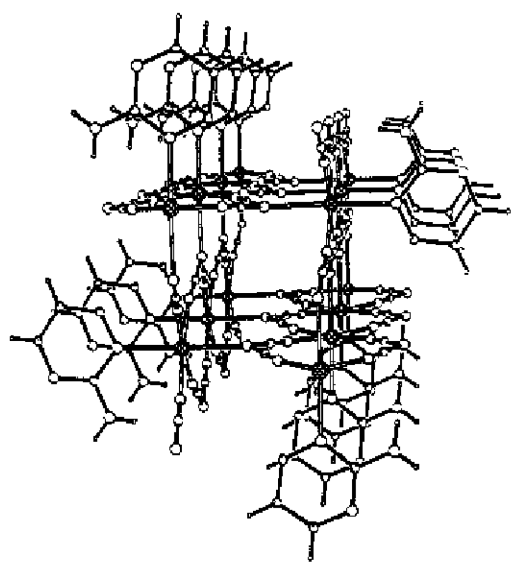


图 5.5.12 在 M[$N(CN)_2$]$_2$(apym)，(M＝Co，Ni)中单根分子管的结构

[参看：Jensen P，Batten S R，Moubaraki B，and Murray K S. *Chem Commun*，2000，793～794]

5.5.4 分子多面体

1. 四面体的 Fe(Ⅱ)主-客体络合物

结构单元 M(tripod)$^{n+}$ [tripod=$CH_3C(CH_2PPh_2)_3$]在许多超分子络合物的构建中已被用作模板。例如，主-客体络合物，[BF_4⊂{(tripod)$_3$Fe}$_4$・(*trans*-NCCH=CHCN)$_6$(BF_4)$_4$](BF_4)$_3$ 已从 tripod，$Fe(BF_4)_3 \cdot 6H_2O$ 和富马腈(fumaronitrile)按 4∶4∶6 摩尔比在 CH_2Cl_2/EtOH 于 20℃下进行反应合成出来。这个四核 Fe(Ⅱ)络合物具有理想的 T_d 对称性，晶体学二重轴通过 Fe_4 四面体每一对边的中点，如图 5.5.13。包合在四面体内部的 BF_4^- 基团的 B—F 键指向顶角上的 Fe 原子。Fe_4 四面体上的每个面由一个 BF_4^- 基团覆盖，而剩余的 3 个 BF_4^- 则处在络合正离子之间的空间中。

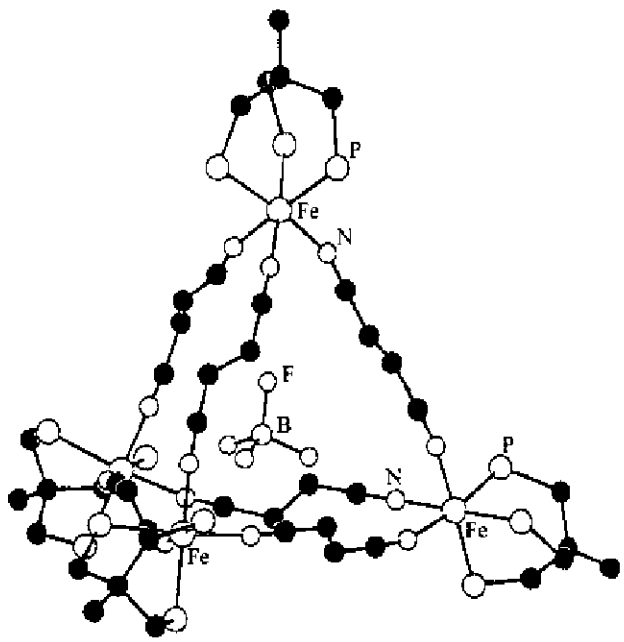


图 5.5.13 四面体的 Fe(Ⅱ)主-客体络合正离子的分子结构

(为清楚起见，删去覆盖在面上的 BF$^-$4 基团和 tripod 配体中的苯基(Ph))

[参看：Mann S, Huttner G, Zsolnai L, and Heinze K. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1996, **35**: 2808~2809.]

2. 立方分子盒

氰基金属盐盒子(cyanometalate box){Cs⊂[Cp*Rh(CN)$_3$]$_4$[Mo(CO)$_3$]$_4$}$^{3-}$，已由[Cp*Rh(CN)$_3$]$^-$ (Cp*=C_5Me_5)和(η^6-$C_6H_3Me_3$)Mo(CO)$_3$ 在 Cs^+存在的条件下进行反应，和 Et_4N^+成盐分离制得。在负离子的分子盒自组装中，Cs^+离子作为模板。这个负离子具有立方的 $Rh_4Mo_4(\mu\text{-}CN)_{12}$核，每个 Mo 外接 3 个 CO 配体，每个 Rh 和 Cp*基相接。包合的 Cs^+和 12 个 CN 基团配位，如图 5.5.14 所示。

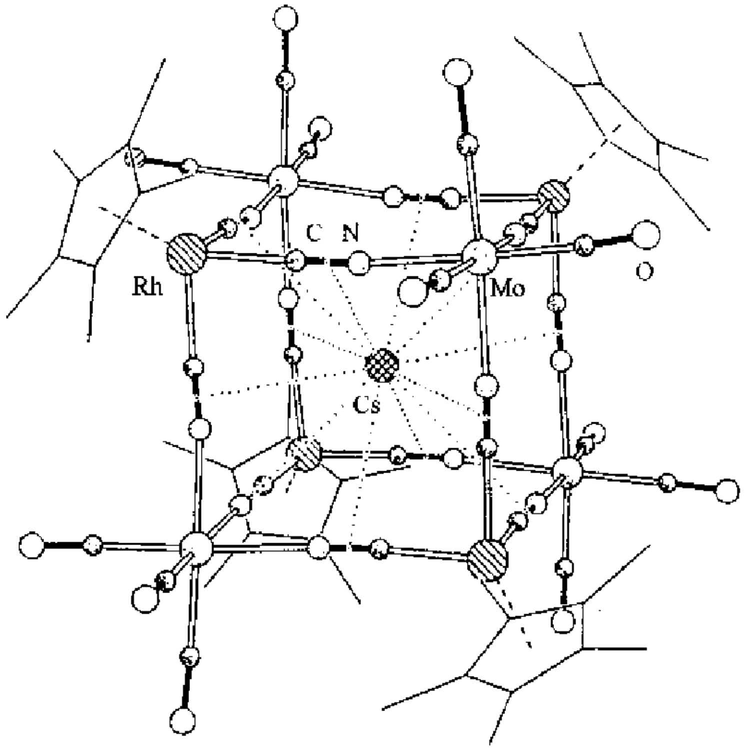


图 5.5.14 包含 Cs^+ 离子的分子盒的结构

[参看:Klausmeyer K K, Wilson S R, and Rauchfuss T B. *J Am Chem Soc*, 1999, **121**: 2705~2711.]

3. *镧四方反棱柱体*

一个三重二啮吡唑啉酮配体,4-(1,3,5-苯三羰基)-三(3-甲基-1-苯基-2-吡唑啉-5-酮)(H_3L),已成功设计和合成。这个不易弯曲的具有 C_3 对称性的配体和 $La(acac)_3$ 反应,可得产率达 81%的络合物 $La_8L_8(DMSO)_{24}$。X 射线结构分析表明这个络合物具有 D_{4d}对称性的四方反棱柱体结构,在其中每个 L^{3-} 配位占据八个三角形面中的一个,如图 5.5.15 所示。La^{3+} 离子的配位情况为:有 6 个点由 3 个 L^{3-}配体的 O 原子占据,其余 3 个则为 DMSO 分子,这些分子指向中心的空穴。在重结晶时,DMSO 分子可以部分地被甲醇置换。

4. *超金刚烷型笼*

将 $MeC(CH_2PPh_2)_3$(简称 triphos)和 $Ag(CF_3SO_3)$以 2∶3 摩尔比混合进行反应,可得高产率的 $[Ag_6(triphos)_4(CF_3SO_3)_4](CF_3SO_3)_2$。无机的"超金刚烷型笼"$[Ag_6(triphos)_4(CF_3SO_3)_4]^{2+}$具有近似 T_d 的分子对称性,它以 $CF_3SO_3^-$ 离子作为模板。在笼的结构中,6 个 Ag(Ⅰ)离子排列成八面体,4 个(triphos)和 4 个 $CF_3SO_3^-$ 配体交替地占据八个面,每个配体都和 3 个 Ag(Ⅰ)配位。6 个 Ag(Ⅰ)离子和 4 个(triphos)组成一个金刚烷型的核;同样地,6 个 Ag(Ⅰ)离子和 4 个 $CF_3SO_3^-$ 组成另一个金刚烷型的核。这一结构的另一特点是 triphos 配体具有"内接甲基"构象,并导致中心空穴很小。图 5.5.16 示出这个笼的结构。

5. *在配位笼中的化学反应*

带有多个作用点的平面板状配体,已用在许多引人注意的由金属引导的超分子三维结构自组装研究。一个简单的三角形"分子板"是 2,4,6-三(4-吡啶基)-1,3,5-三嗪(L)。Fujita 利用

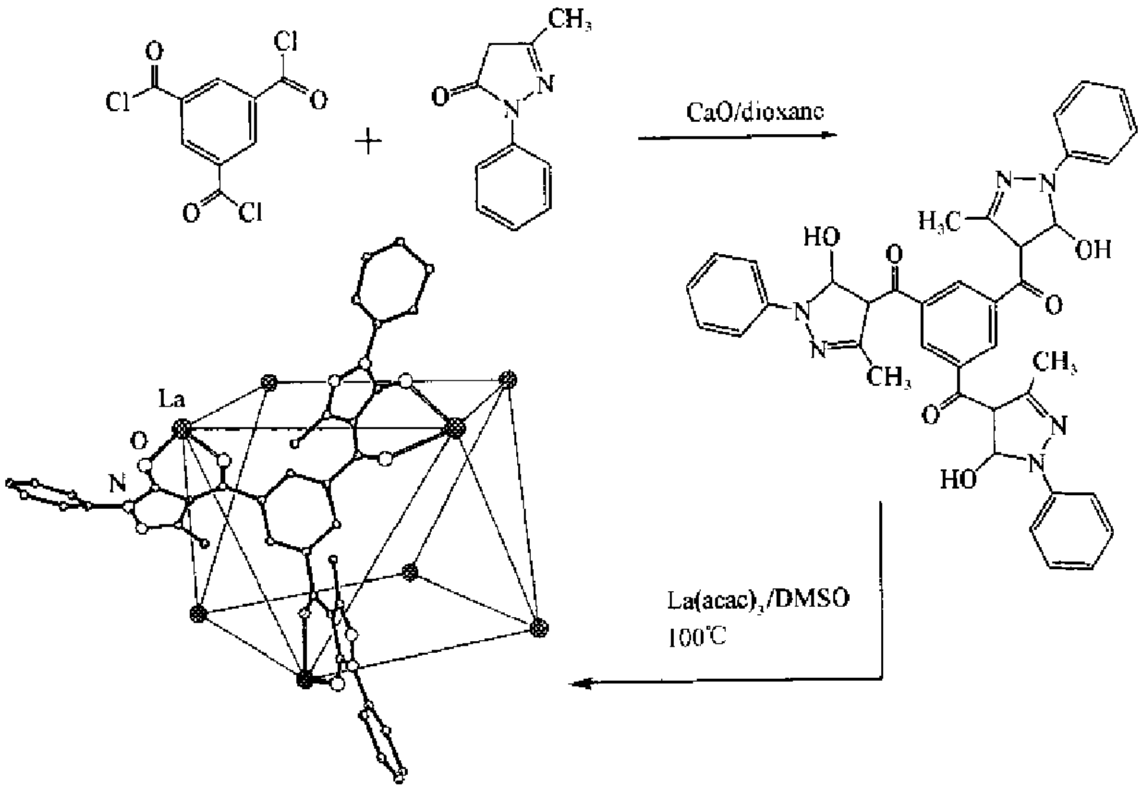


图 5.5.15 La_8L_8 簇的合成和结构（为清楚起见，图中只示出一个 L^{3-} 配体，删去配位的 DMSO 分子）

［参看：Raymond K N, and Xu J. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2000, **39**: 2745～2747.］

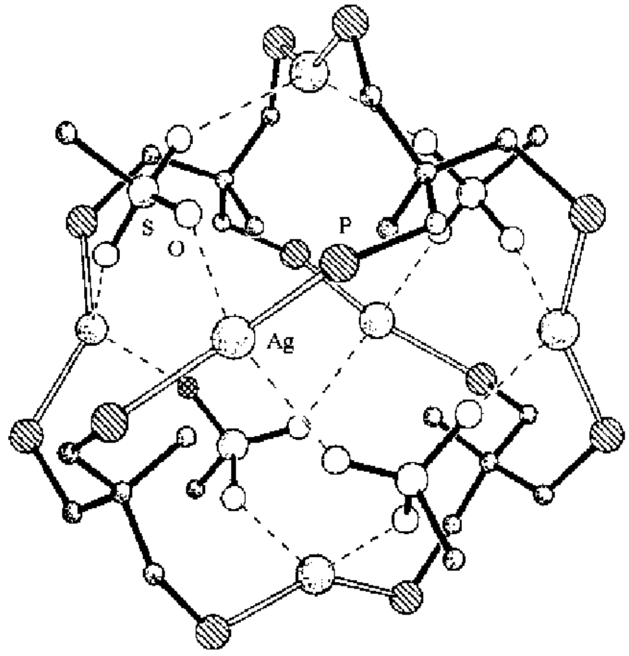


图 5.5.16 ［Ag_6(triphos)$_4$(CF_3SO_3)$_4$］$^{2+}$笼的超金刚烷型核

［参看：James S L, Mingos D M P, White A J P, and Williams D. *Chem Commun*, 2000, 2323～2324.］

它和 Pt(bipy)$(NO_3)_2$ (bipy＝2,2′-二吡啶)以 2∶3 摩尔比反应,进行分子组装,得到定量的分立的[{Pt(bipy)}$_6$L$_4$]$^{12-}$。在这络合物正离子中,Pt(Ⅱ)组成一个八面体,三角形板(L 配位体)处在 4 个面上,如图 5.5.17 所示。Pt(bipy)$^{2+}$分子片作为 *cis*-保护配位作用块料,每一个都和一对"分子板"连接。纳米尺寸的中心空穴,直径约 1 nm,足够容纳几个客体分子。不同类型的客体分子已被引进,例如:金刚烷、金刚烷羧酸盐、*O*-碳硼烷和苯甲醚等。特别是 C-形的分子,如 *cis*-偶氮苯和 *cis*-1,2-二苯乙烯的衍生物,能作为二聚体被"苯基包围"作用所稳定,包藏在空穴之中。

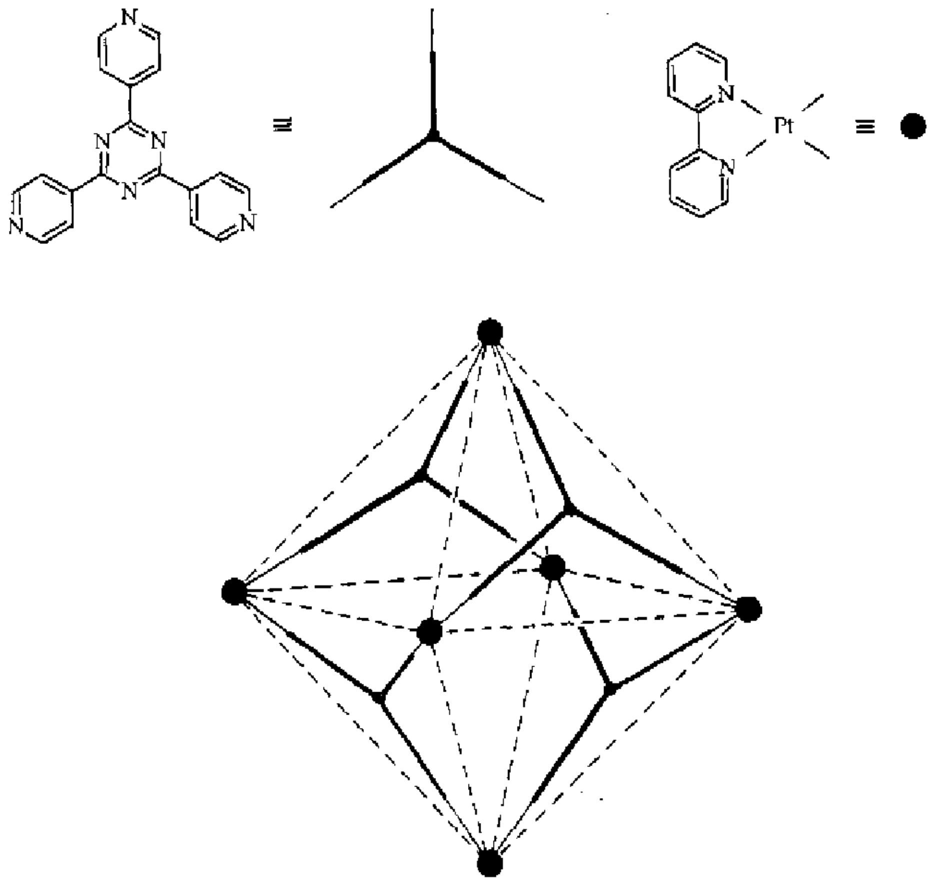


图 5.5.17 [{Pt(bipy)}$_6$L$_4$]$^{12+}$笼的自组装

实用的化学反应可在纳米尺寸的空穴中进行,图 5.5.18 示出不稳定的环硅氧烷三聚体在原来位置分离出来的情况。这反应的第一步是 3 到 4 个苯基三甲氧基硅烷分子进入空穴之中,水解为硅氧烷分子。下一步是在封闭的环境中发生缩合反应,产生环形三聚体{SiPh(OH)O-}$_3$,它保藏和稳定在纯净的形式。这整个反应生成一个包合络合物[{SiPh(OH)O-}$_3$⊂{Pt(bipy)}$_6$·L$_4$]$(NO_3)_{12}$·$7H_2O$,它能从水溶液中结晶得到,产率达 92%。环硅氧烷三聚体的全顺式构型和包合络合物的结构已用 NMR 及 ESI-MS 测定。

6. 纳米级的十二面体

具有 I_h 对称性的十二面体是一个正多面体,含有 12 个五角形面、20 个顶角和 30 条边。具有这种高对称性(I_h 点群)的有机分子是二十烷 $C_{20}H_{20}$(dodecahedrane),是在 1982 年首次由 Paquette合成的。

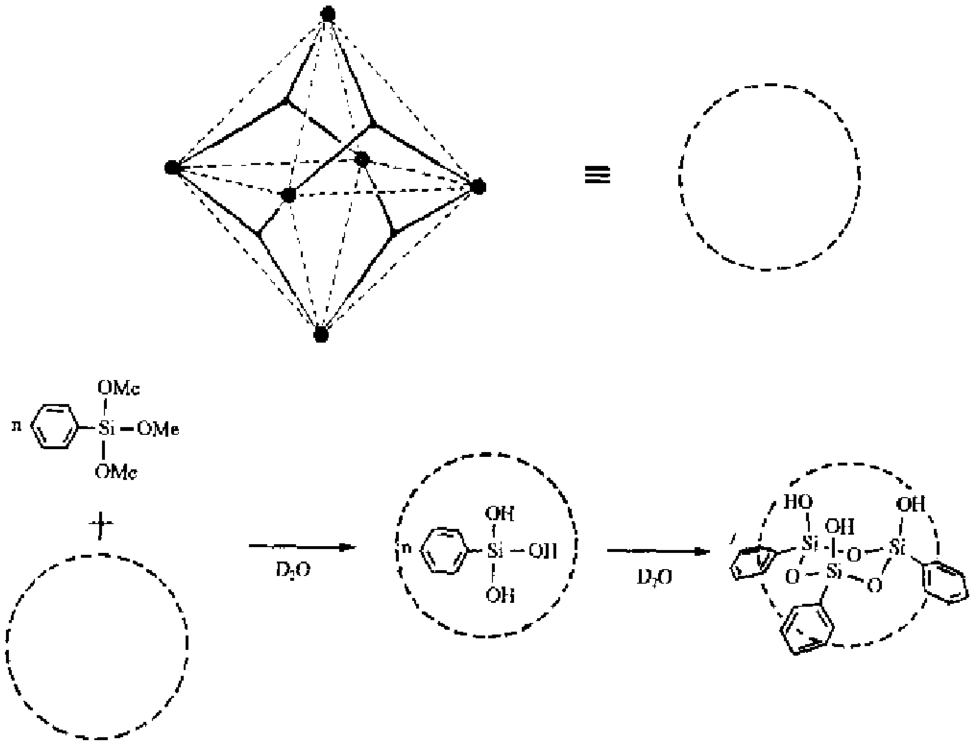


图 5.5.18 环硅氧烷三聚体在自组装的配位笼中形成并稳定化

[参看:Yoshizawa M, Kusukawa T, Fujita M, and Yamaguchi K. *J Am Chem Soc*, 2000, **122**: 6311~6312.]

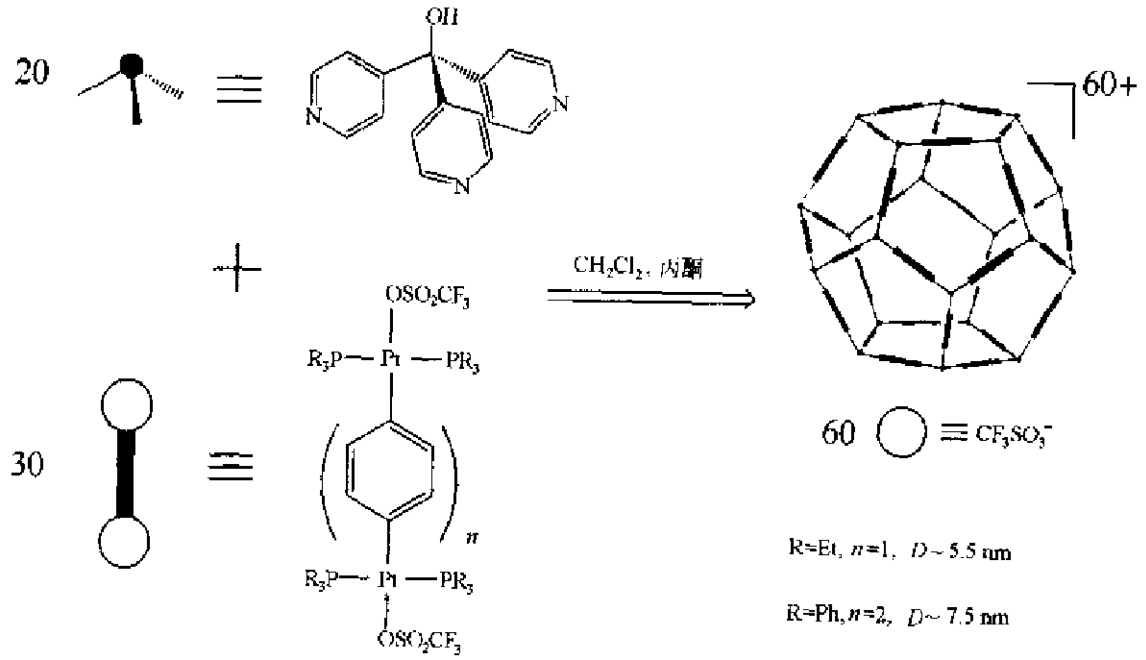


图 5.5.19 纳米级的十二面体形分子的自组装

[参看:Olenyuk B, Levin M D, Whiteford J A, Shield J E, and Stang P J. *J Am Chem Soc*, 2000, **121**:10434~10435.]

最近，一个无机的类似物已从金属环形结构的自组装得到。这个十二面体分子的每个顶角是三嗪配体，三(4'-吡啶)甲醇，每条边是二[4,4'-(*trans*-Pt$(PEt_3)_2(CF_3SO_3)$)]苯，它带有 60 个正电荷，内部包含 60 个 $CF_3SO_3^-$ 负离子，沿三重轴的直径(D)大约为 5.5 nm。若-PR_3 基团中的-R 由-Et 改为-Ph，直径增大为 7.5 nm。这个分子自组装的情况示于图 5.5.19 中。

7. 高自旋菱形十二面体

$[Mn\{Mn(MeOH)_3\}_8(\mu\text{-}CN)_{30}\{Mo(CN)_3\}_6]\cdot 5MeOH\cdot 2H_2O$ 有十五个金属原子，它理想的对称性为 O_h，如图 5.5.20所示。其中 9 个 Mn(Ⅱ)离子组成体心立方体，6 个 Mo(Ⅴ)离子排成八面体，这两个多面体互相穿插，所以这些周界上的原子构成菱形十二面体的几何形状。其中最邻近的每一对金属原子由 μ-CN 配体连接，C 原子连着 Mo，N 原子连着 Mn。每个外层的 Mn 原子和 3 个甲醇连接，形成八面体配位。相似地，每个 Mo 原子还和 3 个端接的 CN 连接，形成八配位。实际上这个大分子对称性较低，晶体学 C_2 轴通过中心 Mn 原子和两个相对的 Mo…Mo 边的中点。这个中性分子是迄今观察到的具有最高自旋基态的物种，$S=51/2$ (对Mn(Ⅱ)，$S=5/2$；对 Mo(Ⅴ)，$S=1/2$)。

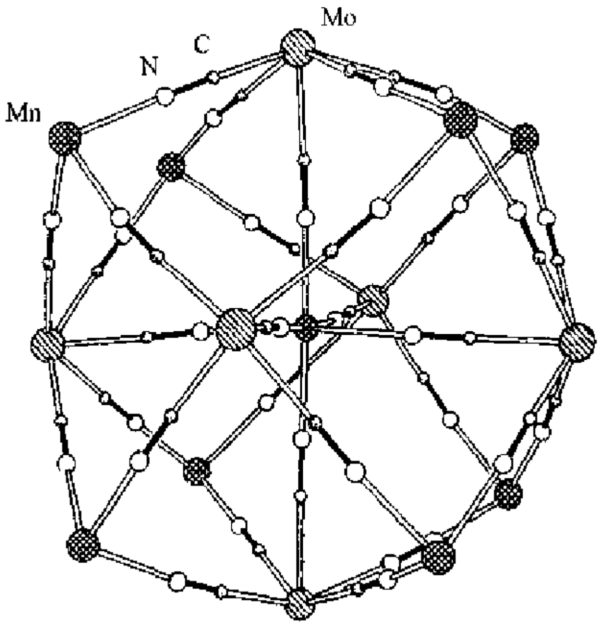


图 5.5.20　$[Mn_9(\mu\text{-}CN)_{30}Mo_6]$核的结构

[参看：Larionova J, Gross M, Pilkington M, Andres H, Stoeckli-Evans H, Güdel H U, and Decurtins S. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2000, **39**: 1605～1609.]

5.6　晶体工程中系统的研究

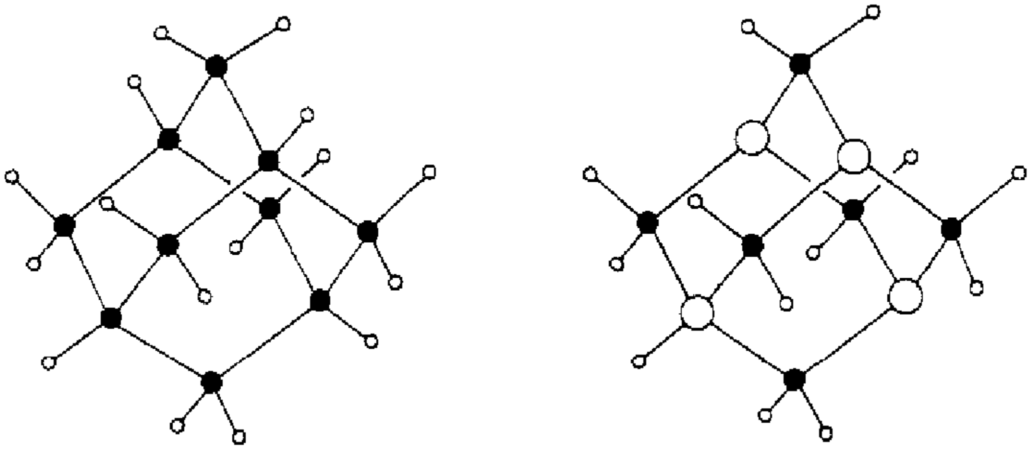
以下两小节给出文献中的例子，阐明新颖结晶材料的设计方法。

5.6.1　金刚石型网络

金刚石的三维网络结构[见图 13.1.1(a)]可看作节点(C 原子)用连接棍(C—C 单键)按四面体方式连接而成。从晶体工程的观点，一个金刚石型网络(diamondoid network)可在概念上加以扩展。节点可以是一个原子或一个基团，具有按四面体方向连接的功能；将节点连接在一起的连接棍可以包含各种类型的化学键和作用力：离子键、共价键、配位键、氢键和弱的相互作用。

金刚烷$(CH_2)_6(CH)_4$的碳骨干可从金刚石的晶体结构中找出，它的结构示于图5.6.1(a)中。六次甲基四胺，$(CH_2)_6N_4$ 的结构可由金刚烷中的 4 个(CH)基团用 N 原子置换得到，如图 5.6.1(b)所示。这两种分子都属于 T_d-$\bar{4}3m$ 点群，都具有四面体向的连接性。

在金刚石型网络中，金刚烷和六次甲基四胺的骨干，是特征的结构基元。金刚石型网络的另一个特点是网络的空旷性，在网络中有大量空旷的空间存在，容纳另外一套网络在其中互相



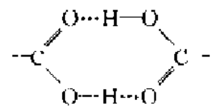
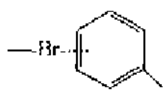
(a)　　　　　　　　　　(b)

图 5.6.1　(a)金刚烷和(b)六次甲基四胺的分子结构

穿插。金刚石结构由一套网络形成,并不存在穿插。如果由两套网络穿插形成晶体结构,穿插程度为二重;若由三套网络穿插形成,穿插程度为三重等等。穿插程度已知有二重到九重。

许多晶体属于金刚石型结构,其中的节点和连接棍具有多样性,表 5.6.1 列出一些实例。表中的节点是具有四面体向连接功能的原子(如 O 原子)或基团[如$(CH_2)_6N_4$ 和 CBr_4]等。连接棍是直线形或近于直线型的化学键或能将两个节点连接在一起的各种基团。节点间的化学键具有多样性。穿插程度是指由多少套金刚石网络穿插形成。

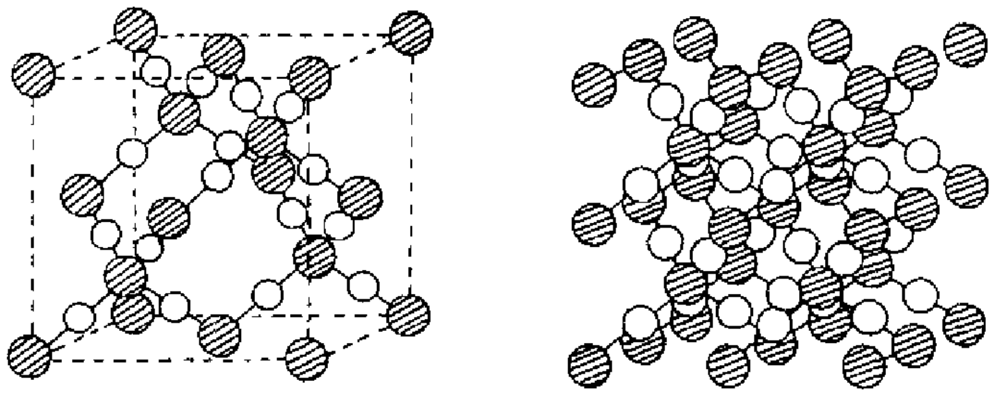
表 5.6.1　金刚石类型网络

化合物	节点	连接棍	节点间键型	穿插程度	说明
金刚石	C	C—C	共价键	无(一重)	图 13.1.1(a)
M_2O (M=Cu,Ag,Pb)	O	O—M—O	离子-共价键	二重	图 5.6.2
冰 Ⅶ	O	O…H…O	氢键	二重	H 原子无序化
KH_2PO_4	H_2PO_4	O—H…O	氢键	二重	K^+在微通道中
四醋酸甲烷	$C(CH_2COOH)_4$		二重氢键	三重	
$(CH_2)_6N_4\cdot CBr_4$	$(CH_2)_6N_4$ 和 CBr_4	N…Br	N…Br 相互作用	二重	
$C(C_6H_5)_4\cdot CBr_4$	$C(C_6H_5)_4$ 和 CBr_4		Br…苯基的相互作用	无(一重)	图 5.6.4(a),(b)
$C(4\text{-}C_6H_4Br)_4$	$C(C_6H_4)_4$ 基元和 Br_4 合成子	C—Br	共价	三重	四面体的 Br_4 超分子合成子是由弱的 Br…Br 相互作用结合在一起,图 5.6.4(c)和(d)
$M(CN)_2$ (M=Zn,Cd)	M	M←C≡N→M	配位键	二重	
$Cu(L)_2BF_4$ ($L=p\text{-}C_6H_4(CN)_2$)	Cu		配位键	五重	BF_4^- 在微通道中图 5.6.5

续表

化合物	节点	连接棍	节点间键型	穿插程度	说明
$C(C_6H_4C_2C_3NH_4O)_4$ · $8CH_3CH_2COOH$	$C(C_6H_4C_2C_3NH_4O)_4$	双重N—H···O	氢键	七重	图 5.6.6
$Ag(L)_2 \cdot XF_6$ ($L=4,4'$-NCC_6H_4-C_6H_4CN $X=P,As,Sb$)	Ag	$Ag \leftarrow NC$—C_6H_4—C_6H_4—$CN \rightarrow Ag$	配位键	九重	XF_6^- 在微通道中
$[Ag(L)]BF_4 \cdot xPhNO_2$ $[L=C(4\text{-}C_6H_4CN)_4]$	Ag 和 $C(4\text{-}C_6H_4CN)_4$	$CN \rightarrow Ag$	配位键	无(一重)	BF_4^- 和 $PhNO_2$ 客体分子在内部骨架空间 图 5.6.7
$[Mn(CO)_3(\mu\text{-}OH)]_4$ · $(H_2NCH_2CH_2NH_2)$	$[Mn(CO)_3$ · $(\mu\text{-}OH)]_4$	$Mn \leftarrow NH_2$—CH_2—CH_2—$NH_2 \rightarrow Mn$	O—H···N 氢键	三重	

表中所列的化合物第一个实例是 M_2O，如 Cu_2O。在此结构中 O 原子按四面体方向和 4 个 Cu 原子成键连接，而 Cu 原子则和 2 个 O 原子按直线形成键，所以节点是 O 原子，连接棍是 O—Cu—O 。这个晶体是由两套网络穿插形成。图 5.6.2(a)示出一套独立的 Cu_2O 的金刚石型结构的网络；图(b)则为两套网络穿插形成的 Cu_2O 的真实结构。



(a)　　　　(b)

图 5.6.2　Cu_2O 的结构。(a)晶体中由一半原子形成的金刚石型网络；(b)两套(a)中的网络形成的真实结构

高压下形成的冰Ⅶ结构中，节点是 O 原子，连接棍是氢键，因 H 原子无序分布，表中写成 O···H···O，表示 O—H···O 和 O···H—O 存在的几率相等。冰-Ⅶ的穿插程度为二重，即它也是由两套网络穿插形成。图 5.6.3 示出两套网络互相穿插的情况。

图 5.6.4(a)和(b)示出 $4C(C_6H_5)_4 \cdot 6CBr_4$ 结构。在此结构中节点由 $C(C_6H_5)_4$ 和 CBr_4 组成，连接棍是 Br 和苯基的相互作用，图中用一虚线表示，它们形成六次甲基四胺型的结构基元。图 5.6.4(c)和(d)示出 $C(4\text{-}C_6H_4Br)_4$ 的结构，这一结构是变形的六次甲基四胺型。若把由 4 个 Br 原子聚集形成的四面体合成子也看作节点，则节点间通过 C—Br 共价键连接形成。

图 5.6.5 示出$[Cu\{1,4\text{-}C_6H_4(CN)_2\}_2]BF_4$ 的结构示意图，图(a)中节点为 Cu 原子，按四面体向成键，连接棍为 $Cu \leftarrow NC$—C_6H_4—$CN \rightarrow Cu$ ，图中用一粗线段表示，它们连接成金刚烷的结构单元。图(b)示出这些金刚烷结构单元沿着它的二重轴方向等距离地排列，互相穿插，形成五重穿插的网络。

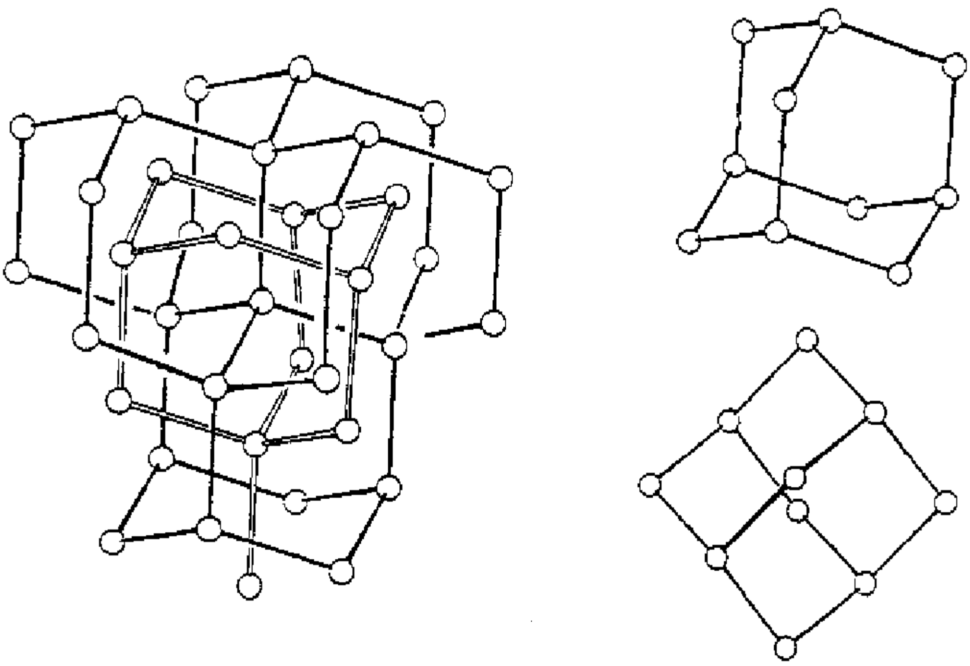


图 5.6.3　两套网络互相穿插的情况

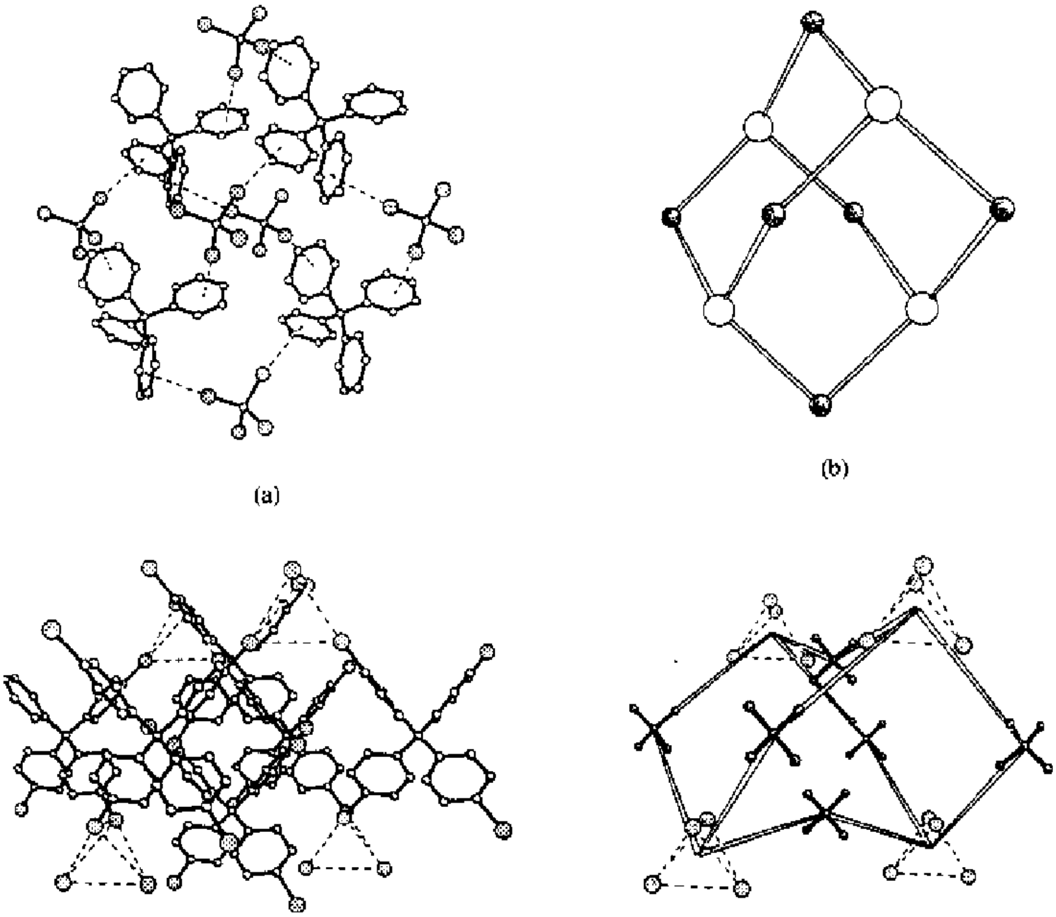
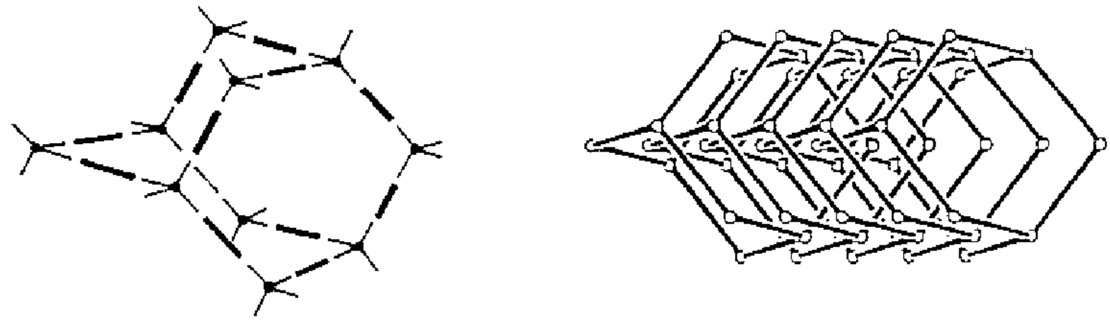


图 5.6.4　(a)和(b) $C(C_6H_5)_4 \cdot CBr_4$ 的结构；(c)和(d) $C(4\text{-}C_6H_4Br)_4$ 的结构



(a)　　　　　　　　　　(b)

图 5.6.5　[Cu{1,4-$C_4H_4(CN)_2$}$_2$]BF_4 的结构

(a) 金刚烷型的结构单元；(b) 五重穿插的网络

图 5.6.6 示出 $C(C_6H_4C_2C_5NH_4O)_4 \cdot 8CH_3CH_2COOH$ 的结构。在这个结构中，整个 $C(C_6H_4C_2C_5NH_4O)_4$ 分子就是一个节点，该分子结构示于图的右上方，这些节点通过两重 N—H…O 氢键连接成金刚烷型的结构。由于在这结构中存在巨大的骨架形成的空间，实际的结构是七重穿插的网络，尚剩余空位容纳丙醇客分子。

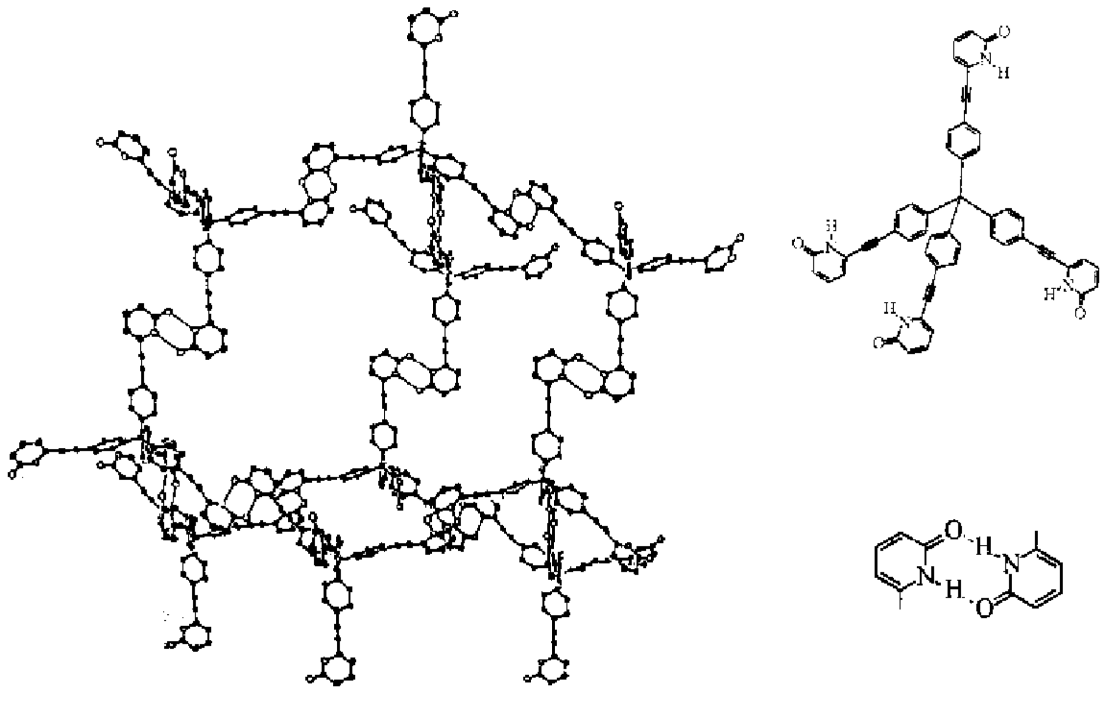


图 5.6.6　$C(C_6H_4C_2C_5NH_4O)_4 \cdot 8CH_3CH_2COOH$ 的结构

(右上方是节点上分子的结构，右下方是连接棍结构)

图 5.6.7 示出[Ag{C(4-$C_6H_4CN)_4$}]$BF_4 \cdot x PhNO_2$ 的结构。在此结构中结构单元是六次甲基四胺型。它的节点由 Ag 和 C(4-$C_6H_4CN)_4$ 组成，连接棍为 CN→Ag，中央的空位由硝基苯填满。

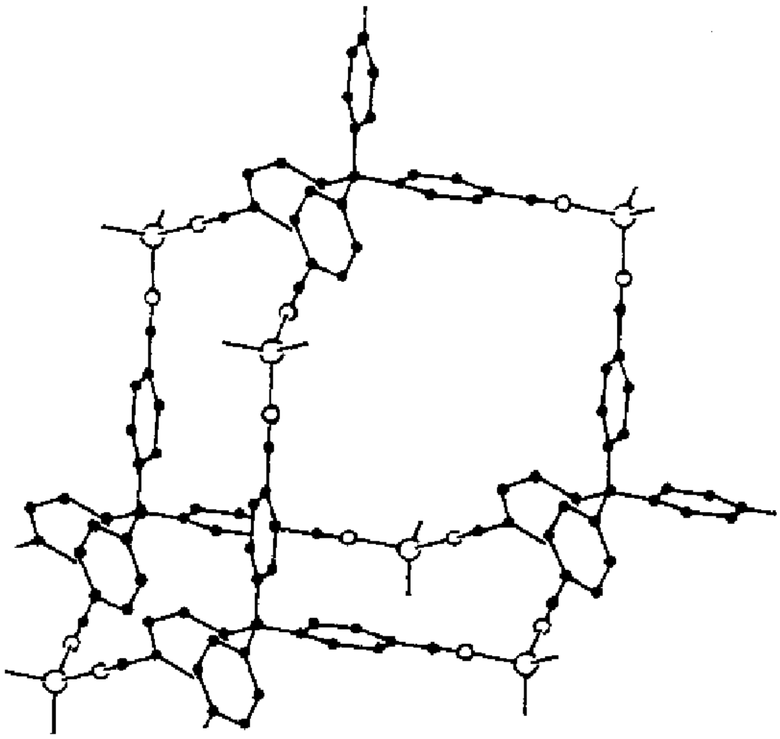


图 5.6.7 $Ag[C(4-C_6H_4CN)_4]$组装成的结构单元

5.6.2 由南瓜尼构成的转子结构

南瓜尼(cucurbituril)是一个分子式为$(C_6H_6N_4O_2)_6$的六聚大环化合物，它的形状像南瓜。南瓜尼是一个大环空穴配体，具有理论上的D_{6h}对称性，它带有疏水的内腔，直径达～550 pm，两端的入口直径约～400 pm，在其边缘上每边都带着 6 个亲水的羰基，如图 5.6.8(a)所示。

南瓜尼和质子化的二胺基丁烷反应形成包合络合物，像一根线穿过念珠形成一个"转子"(rotaxane)，如图 5.6.8(b)所示。由于胺基上的质子和念珠口上的羰基能形成氢键，加上念珠内壁的疏水性适合于丁烷的碳氢链，所以结构稳定。线两端的胺基各连接一个甲基吡啶，可作为配位体，和过渡金属配位络合，形成链形高聚物、层形的二维网络高聚物及环形的"分子项链"，如图 5.6.8(c)所示。图中二维网络高聚物，是以 Ag(Ⅰ)离子为顶点、"转子"单元为边形成椅型六元环稠合构成，NO_3^- 处在网络上、下和 Ag(Ⅰ)配位。图 5.6.9 示出两种链形高聚物的结构。

"转子"结构单元中的 4-吡啶基可以用其他功能团置换，以改变它的性质。用 3-氰苄基($NC\text{-}C_6H_4CH_2\text{-}$)置换 4-吡啶基后，和 $Tb(NO_3)_3$ 在水热条件下进行反应，氰基转变为羧酸基团，进一步和 Tb^{3+}配位，形成三维配位高聚物网络。在这网络结构中，以二核 Tb^{3+} 为中心和两种配位类型的"转子"组成三维骨架，如图 5.6.10 所示。这个骨架也可看作配位类型Ⅰ的"转子"和两个 Tb^{3+}侧接桥连，形成二维的层，再通过配位类型Ⅱ的"转子"连接成三维骨架。

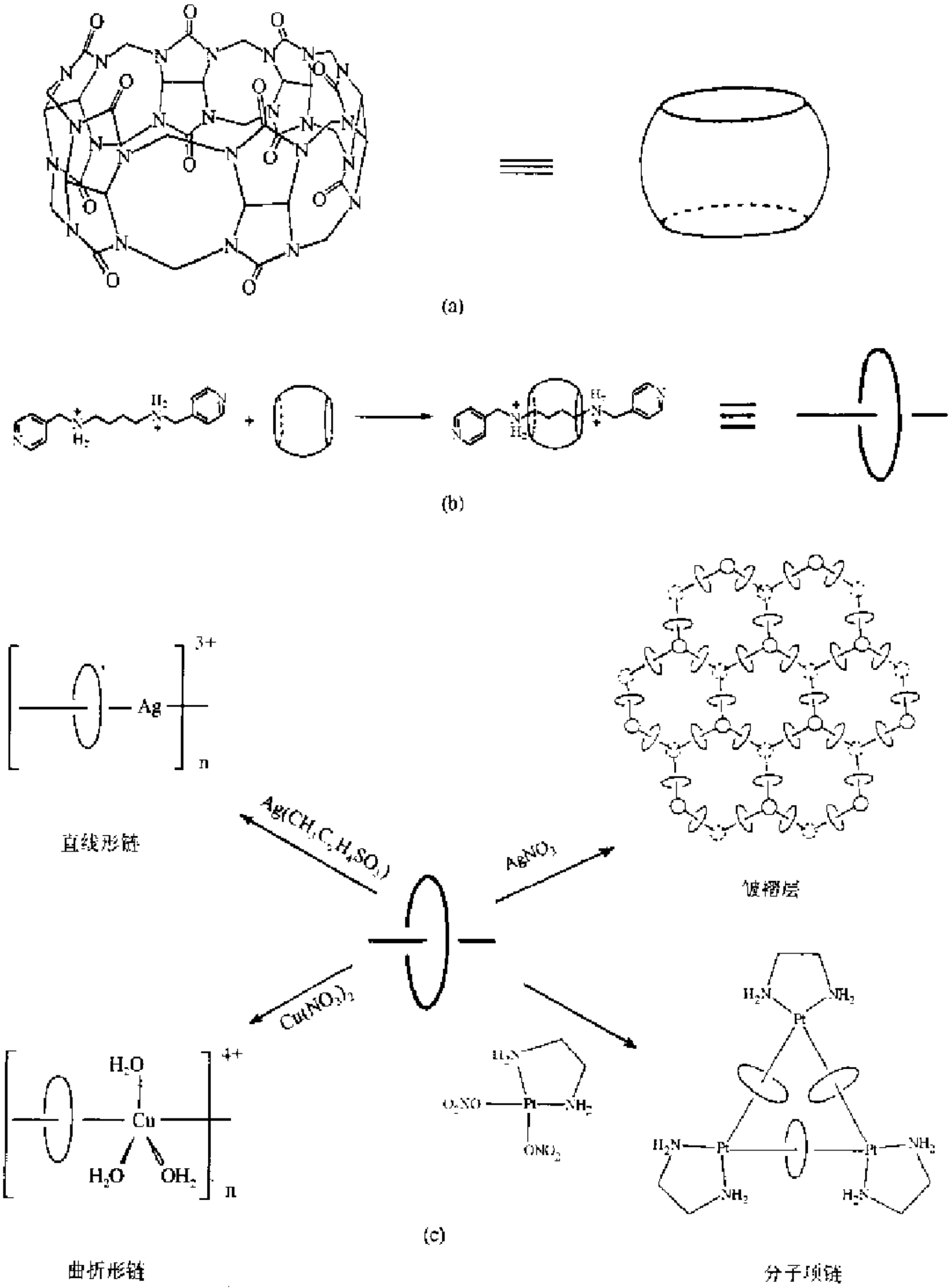


图 5.6.8 (a) 南瓜尼的分子结构和它作为一个"分子念珠"的简化表示;(b) 二质子化的 *N*,*N'*-双(4-吡啶甲基)-1,4-二胺基丁烷穿入南瓜尼空腔,形成转子(rotaxane)及其简化表示;(c) "转子"和不同试剂反应,形成线性高聚物、褶皱层和"分子项链"

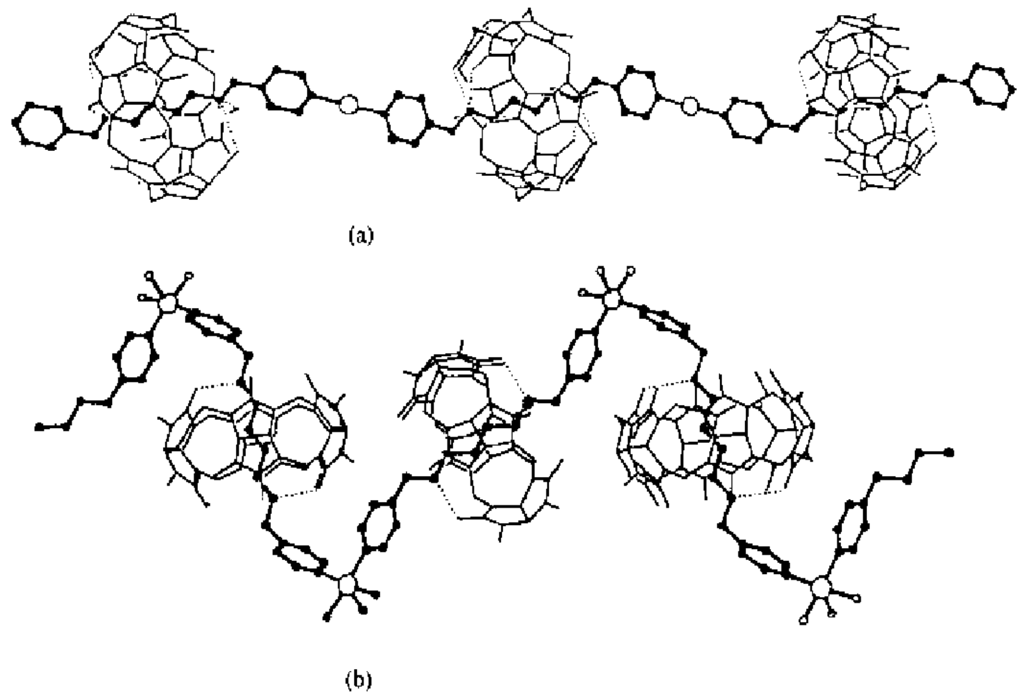


图 5.6.9 “转子”和过渡金属配位络合形成，(a) 直线形和(b)曲折形线性高聚物的结构

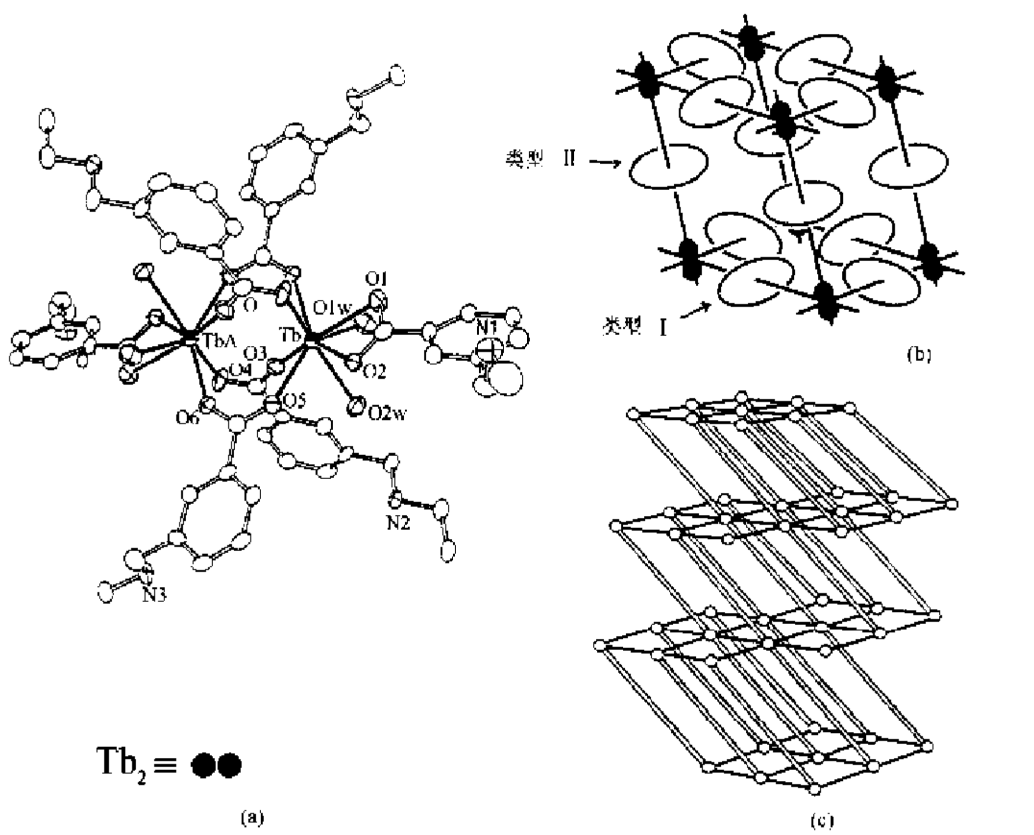


图 5.6.10 (a)“转子”围绕中心对称的二核 Tb^{3+} 的配位几何结构；(b) 晶胞示意图；(c) 三维骨架结构，单线代表配位类型 I 的“转子”，双线代表配位类型 II 的“转子”，白球代表二核 Tb^{3+}

[参看：Lee E, Heo J, and Kim K. *Angew Chem Int Ed. Engl*, 2000, **39**: 2699～2701.]

参考文献

[1] Lehn J-M. *Supramolecular Chemistry—Concepts and Perspectives*. Weihheim: VCH, 1995

[2] Lehn J-M. (series editor). *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vols 1～11. Oxford: Pergamon, 1996

[3] Schneider H-J, and Yatsimirsky A. *Principles and Methods in Supramolecualr Chemistry*. Chichester: Wiley, 1999

[4] Gans W, and Boeyens J C A (eds). *Intermolecular Interactions*. New York: Plenum, 1998

[5] Desiraju G R, and Steiner T. *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*. New York: Oxford University Press, 1999

[6] Desiraju G R. *The Crystal as a Supramolecular Entity*. Chichester: Wiley, 1996

[7] Mak T C W, and Li Q. "*Novel Inclusion Compounds with Urea/Thiourea/Selenourea-Anion Host Lattices*" in Hargittai M, and Hargittai I (eds), *Advances in Molecular Structure Research*, Vol 4. Greenwich, CN: JAI Press, 1998, 151～225

[8] Weber W (ed). *Design of Organic Solids* (*Top Curr Chem* Vol 198). Berlin: Springer-Verlag, 1998

[9] Sneddon K R, and Zaworotko M (eds). *Crystal Engineering: The Design and Application of Functional Solids*. Dordrecht: Kluwer, 1999

[10] Whitesell J K (ed). *Organised Molecular Assemblies in the Solid State*. Chicester: Wiley, 1999

[11] Bianchi A, Bowman-Jones K, and Garcia-España E. *Supramolecular Chemistry of Anions*. New York: Wiley-VCH, 1999

[12] Dietrich B, Viout P, and Lehn J-M. *Macrocyclic Chemistry: Aspects of Organic and Inorganic Supramolecular Chemistry*. Weinheim: VCH, 1993

[13] Sauvage J-P (ed.). *Transition Metals in Supramolecular Chemistry*. Chichester: Wiley, 1999

[14] Fujita M (ed). *Molecular Self-Assembly: Organic versus Inorganic Approaches* (*Struct Bonding* Vol. 96). Berlin: Springer-Verlag, 2000

[15] Steed J W, and Atwood J L. *Supramolecular Chemistry*. Chichester: Wiley, 2000

第Ⅱ部分
化学中的对称性

在研究多原子分子和晶体的结构和性质时，对称性的应用非常重要。对称性是一个普遍、深邃、久远而又不断被发展赋以新意的一种科学内容。分子的对称性，是指由原子结合成的分子从一种等价构型，在经过旋转、反映和反演等操作后变为另一种等价的构型，操作前后这两种构型具有不可分辨的性质。晶体的对称性，是指组成晶体的原子或分子从一种空间排布的方式，在经过旋转、反映、反演和平移等操作后，变为另一种空间排布的方式，操作前后具有不可分辨的性质。晶体的基本特性是原子或分子在三维空间作周期性的排布，具有空间点阵式的结构。所以晶体按周期的整数倍的平移矢量进行平移所具有的不可分辨性，使晶体结构的对称性较之分子的对称性增加平移操作的点阵对称性或平移对称性。

群论是处理对称性的数学工具。它可用一种统一的表述模式来描述对称性规律。需要强调，本书的处理并不都是严格地采用数学方法，而大多数是通过实例和应用进行表达。

本书第六章到第八章主要讨论分子结构的对称性和分子的性质，它的内容主要涉及点对称性。第九、第十两章主要讨论晶体结构的对称性和晶体的结构，它除了点对称性以外，还包括平移对称性。

第六章　对称性和群论基础

6.1　对称操作和对称元素

6.1.1　对称操作和对称元素的分类

对称操作是能使一个客体复原的操作，也就是说，对称操作是将客体变换为客体自身的一种操作。对称操作的作用限定为不改变客体内部任意两点间的距离，即客体不发生扭曲、压缩、变形等情况下，使操作前后客体完全相同，恢复原来状态和方向，不可分辨。对称操作有旋转、反映、反演、平移等单一的操作，或是这些操作的组合。

对称操作的实现所借助的点、线、面等几何要素称为对称元素，如旋转所依据的对称轴，反映所依据的对称面、反演所依据的对称中心等。平移操作的复原要借助于点阵，点阵出现在晶体内部的结构中，将在第九章中进行讨论。

对称元素和对称操作总是互相依存、密切联系，但这两者并非一一对应，有时一个对称元素可以衍生出多个对称操作。这些分别在以下实例可以清楚看到。

点对称操作是指对客体进行对称操作使之原复的过程中，客体内部至少有一点不产生位移。例如反演过程中的对称中心、旋转过程中位于对称轴上的点、反映过程中位于对称面上的点等，它们均不发生位移。所以，反演、反映和旋转等属于点对称操作。平移操作时，客体中没有不动的点，因而平移不是点操作。将点操作和平移组合在一起的操作也不是点操作。

对称操作可以分为两类：第Ⅰ类操作包括旋转和平移及其组合，这类操作能够在实际操作中付诸实施，例如可以拿着一个分子模型任意地进行旋转和平移；第Ⅱ类操作包含反映和反演操作，它们只能在想像中或数学变换中实现，但不能付之实际操作。例如，一只左手通过镜面反映变换为右手，但不可能从实物左手变换出实物右手来。

表 6.1.1 列出点对称元素和点对称操作。表中对称操作用黑体字符表示，采用 Schönflies（熊夫利斯）记号。对应于一个对称元素，只列出它的基本操作，例如相应 C_n 轴，只列出 $\mathbf{C}_n^1$（或简记为 $\mathbf{C}_n$）一个基本操作，而 $\mathbf{C}_n^2, \mathbf{C}_n^3, \cdots$ 等可通过重复 $\mathbf{C}_n^1$ 而实现。对称轴的下标 n 表示轴次，即 C_n 轴为 n 次旋转轴，$\mathbf{C}_n^1$ 为绕轴旋转 $\alpha = 2\pi/n$ 度的操作。

根据镜面 σ 和主轴 C_n 在空间排布方式的不同，则以不同的下标表示：

(a) σ_h　当 σ 垂直于主轴 C_n，以 σ_h 表示，h 来源于 horizontal；

(b) σ_v　当 σ 通过主轴 C_n，以 σ_v 表示，v 来源于 vertical；

(c) σ_d　σ 通过主轴 C_n 平分副轴（C_2 轴）的夹角，以 σ_d 表示，d 来源于 dihedral。

表 6.1.1 点对称元素和点对称操作

分 类	对称元素	对称操作	
		符号	基本操作的意义*
第Ⅰ类	恒等元素 C_1	E	恒等操作
	n 次轴，C_n	C_n	绕轴逆时针方向转 $2\pi/n$
第Ⅱ类	对称中心，i	i	相对于对称中心进行反演，即将客体中的每一点都反演到该点和对称中心连线另一端延线等距离处
	镜面，σ	σ	相对于镜面进行反映即将客体中的每一点都反映到该点到镜面垂线在镜面另一侧延线的等距离处
	反轴，I_n	I_n	复合操作，绕反轴逆时针方向转 $2\pi/n$ 后，接着按轴的中心点进行反演，即 $i\cdot C_n$ 或 $C_n\cdot i$
	映轴，S_n	S_n	复合操作，绕映轴逆时针方向转 $2\pi/n$ 后，接着对垂直于旋转轴的平面进行反映，即 $\sigma\cdot C_n$ 或 $C_n\cdot\sigma$。注意 S_1 即是 σ，S_2 即是 i

* 在反轴和映轴中据以进行反演的中心点和反映的平面，不一定是独立存在的对称中心和镜面。例如四次反轴的中心点不是对称中心，四次映轴的平面不是镜面。

6.1.2 对称操作的矩阵表示

对称操作可理解为客体相对于固定的坐标系进行运动。所以进行对称操作后，原来客体的坐标位置(x,y,z)变换为新的坐标位置$(\bar{x},\bar{y},\bar{z})$。这种操作过程可用变换矩阵 $\boldsymbol{W}$ 将新旧位置的坐标联系起来：

$$\begin{pmatrix}\bar{x}\\ \bar{y}\\ \bar{z}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}W_{11} & W_{12} & W_{13}\\ W_{21} & W_{22} & W_{23}\\ W_{31} & W_{32} & W_{33}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x\\ y\\ z\end{pmatrix} \quad 或 \quad \bar{x}=\boldsymbol{W}x$$

式中 $\boldsymbol{W}$ 称为操作矩阵。

恒等操作 $\boldsymbol{E}$ 的新旧坐标相同，

$$\begin{pmatrix}\bar{x}\\ \bar{y}\\ \bar{z}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x\\ y\\ z\end{pmatrix}$$

所以用矩阵表示时

$$\boldsymbol{E}=\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}$$

当对称中心处于原点(0,0,0)，进行反演操作，将处于(x,y,z)点的坐标变换为$(-x,-y,-z)$，$\boldsymbol{i}$ 的表示矩阵为：

$$\boldsymbol{i}=\begin{pmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{pmatrix}$$

在直角坐标系中，若镜面和 xy 平面平行并通过原点，反映操作 $\boldsymbol{\sigma}_{xy}$ 的表示矩阵为：

$$\boldsymbol{\sigma}_{xy}=\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{pmatrix}$$

C_3 轴有 3 种操作：$C_3^1, C_3^2, C_3^3=E$。若取 z 轴为 C_3 轴，C_3^1 和 C_3^2 的表示矩阵为：

$$C_3^1=\begin{pmatrix}-\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0\\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix},\quad C_3^2=\begin{pmatrix}-\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0\\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}$$

矩阵中数字的来源可从图 6.1.1 的关系推引而得。由图可见，当进行 C_3^1 操作，原子由位置 1(x,y,z)转至位置 2(x',y',z')时，坐标关系为：

$$\begin{aligned}x'&=-\sin(30^\circ+\alpha)\\&=-\sin30^\circ\cos\alpha-\cos30^\circ\sin\alpha\\&=\left(-\frac{1}{2}\right)x+\left(-\frac{\sqrt{3}}{2}\right)y\\y'&=\cos30^\circ\cos\alpha-\sin30^\circ\sin\alpha\\&=\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right)x+\left(-\frac{1}{2}\right)y\end{aligned}$$

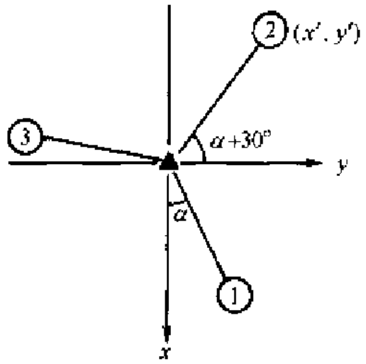


图 6.1.1　C_3^1 的操作将①转至②的关系

同理可以推引出通过原点和 z 轴平行的 C_4 轴、C_6 轴以及 C_n 轴的对称操作的表示矩阵为：

$$C_4^1=\begin{pmatrix}0 & -1 & 0\\ 1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix},\quad C_4^3=\begin{pmatrix}0 & 1 & 0\\ -1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}=C_4^{-1}$$

$$C_6^1=\begin{pmatrix}\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0\\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix},\quad C_6^5=\begin{pmatrix}\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0\\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}=C_6^{-1}$$

$$C_n^k=\begin{pmatrix}\cos(2k\pi/n) & -\sin(2k\pi/n) & 0\\ \sin(2k\pi/n) & \cos(2k\pi/n) & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}$$

映轴 S_n 的对称操作是个复合操作，例如通过原点和 z 轴平行的映轴 S_4 的对称操作 S_4^1 的表示矩阵为：

$$S_4^1=\sigma_{xy}\cdot C_4^1=\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0 & -1 & 0\\ 1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}0 & -1 & 0\\ 1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{pmatrix}$$

可以证明 $\sigma_{xy}\cdot C_4^1=C_4^1\cdot\sigma_{xy}$，即这种复合操作是可交换的，按同样的方法可得 S_4^3 的表示矩阵为：

$$S_4^3=(\sigma_{xy}\cdot C_4^1)^3=\sigma_{xy}\cdot C_4^3=\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}0 & 1 & 0\\ -1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}0 & 1 & 0\\ -1 & 0 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{pmatrix}=S_4^{-1}$$

和映轴相似，反轴 I_n 的对称操作也是个复合操作。通过原点和 z 轴平行的反轴 I_4 的对称操作 I_4^1 的表示矩阵为：

$$I_4^1 = i \cdot C_4^1 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

将 I_4^1 和 S_4^{-1}(即 S_4^3)的表示矩阵进行对比，可发现两者是相同的。按这种方法将反轴和映轴的对称操作进行对比，可以得出结论：反轴 I_n 和映轴 S_n 是互有联系、互相包含的。它们和其他对称元素的关系如下：

$I_1 = S_2^- = i$	$S_1 = I_2^- = \sigma$
$I_2 = S_1^- = \sigma$	$S_2 = I_1^- = i$
$I_3 = S_6^- = C_3 + i$	$S_3 = I_6^- = C_3 + \sigma$
$I_4 = S_4^-$	$S_4 = I_4^-$
$I_5 = S_{10}^- = C_5 + i$	$S_5 = I_{10}^- = C_5 + \sigma$
$I_6 = S_3^- = C_3 + \sigma$	$S_6 = I_3^- = C_3 + i$

式中右上角的负号表示该对称元素相应的逆操作，例如 $I_4^1 = S_4^{-1}$ 是相同的。由于使用的习惯，分子的对称性用映轴 S_n 较多。对晶体的对称性则采用 I_n，因为按特征对称元素划分晶系时，是按反轴轴次进行。

6.1.3 对称操作的"乘法"

图 6.1.2 示出 NH_3 分子的结构及分子中存在的对称元素。由图可见，NH_3 分子中具有 C_3 对称轴及 3 个镜面 $\sigma_a, \sigma_b, \sigma_c$ 等对称元素。和这些对称元素相应的对称操作为：

$$E,\ C_3^1,\ C_3^2,\ \sigma_a,\ \sigma_b,\ \sigma_c$$

将这些对称操作单独地进行，或相继地进行，均可以使分子复原，而相继进行两个操作的结果，总是等价于另一个单独操作的效果。例如：

$$E \cdot C_3^1 = C_3^1,\ C_3^1 \cdot C_3^1 = C_3^2$$

$$C_3^1 \cdot \sigma_a = \sigma_c,\ \sigma_a \cdot \sigma_b = C_3^1$$

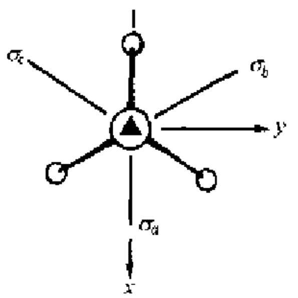


图 6.1.2 NH_3 分子的结构及分子中存在的对称元素

而且不论这 6 个操作怎样组合相继进行，所得的操作依然是这 6 个中的一个，不可能出现新的、超出这 6 个以外的操作。这 6 个操作形成一个对称操作群，这种性质为这个对称操作群的封闭性。由这 6 个操作所组成的群的记号为 C_{3v}。

连续进行两个对称操作，相当于这些操作的相乘。C_{3v} 群中对称操作的乘法可表达在表 6.1.2的乘法表中。

乘法表中行和列交叉点的元是由行上的元与列上的元相继进行组合所得的操作。例如先进行行上 σ_a 操作，相继进行 C_3^1 操作，得 σ_c，即 $C_3^1 \cdot \sigma_a = \sigma_c$。而先进行 C_3^1 操作，接着进行 σ_a 操作，得 σ_b，即 $\sigma_a \cdot C_3^1 = \sigma_b$。所以对称操作相继连续进行时，一般和操作次序有关，例如：

$$C_3^1 \cdot \sigma_a \neq \sigma_a \cdot C_3^1$$

表 6.1.2 C_{3v}群对称操作的乘法表

C_{3v}	E	C_3^1	C_3^2	σ_a	σ_b	σ_c
E	E	C_3^1	C_3^2	σ_a	σ_b	σ_c
C_3^1	C_3^1	C_3^2	E	σ_c	σ_a	σ_b
C_3^2	C_3^2	E	C_3^1	σ_b	σ_c	σ_a
σ_a	σ_a	σ_b	σ_c	E	C_3^1	C_3^2
σ_b	σ_b	σ_c	σ_a	C_3^2	E	C_3^1
σ_c	σ_c	σ_a	σ_b	C_3^1	C_3^2	E

这种操作的乘法是不可交换的。这个性质也说明对称操作的行为在数学上的对应量不可能是简单的数字,而是矩阵。按上小节对称操作的表示矩阵进行相乘,可得:

$$C_3^1\cdot\sigma_a=\begin{pmatrix}-\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0\\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}-\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0\\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}\equiv\sigma_c$$

$$\sigma_a\cdot C_3^1=\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}-\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0\\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}-\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0\\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}=\sigma_b$$

由乘法表可知:两个第Ⅰ类对称操作的乘积仍是第Ⅰ类对称操作,相当于(+)·(+)=(+);两个第Ⅱ类操作的乘积是第Ⅰ类,相当于(−)·(−)=(+);只有第Ⅰ类操作和第Ⅱ类操作的乘积才是第Ⅱ类,相当于(+)·(−)=(−)·(+)=(−)。

6.2 群的定义和性质

群是群元素 $A,B,C,\cdots$等的集合,通常用符号 G 表示:

$$G:\{A,B,C,\cdots\}$$

群中的元素必须满足下面四个条件:(注意"群元素"在这里代表"群成员",与上节的对称元素无关。)

(1) 封闭性

同一群中的群元素 $A,B,C,\cdots$等任意两个或多个的乘积,必为群中的一个元素。

(2) 恒等元素

每个群 G 中,必有一个恒等元素 E,它和群中任意一个元素相乘,所得乘积仍为该元素而不变:$E\cdot A=A\cdot E=A$

(3) 逆元素

群 G 中每一元素 A 均存在逆元素 A^{-1}。对于对称操作群,每一操作 A 均存在逆操作 A^{-1},A^{-1}是按 A 的操作途径进行退回去的操作。所以

$$A\cdot A^{-1}=A^{-1}\cdot A=E$$

(4) 结合律

三个群元素相乘满足：$A(BC)=(AB)C$。括号表示先相乘。

上述四点是判断这些元素的集合是否形成一个群的标准，也是群的最基本的性质。对数学的范畴而言，只要群元素满足上述四个条件而不必指明群元素是什么，它们有什么样的物理意义。本书所讨论的群元素主要是指对称操作，或对称操作的表示矩阵，这种群简称对称群。

在用群论处理化学问题时，常碰到若干概念和名词，了解它们的含义对于理解群的性质和应用都有很大的帮助：

(1) 阶

群元素的数目是有限的群称为有限群。有限群中互不相同的元素的个数称为该群的阶。

(2) 子群

子群指群 G 中的一部分元素的集合 H 也满足群的四个条件所构成的群。通常称群 H 为群 G 的子群，G 称为 H 的母群。子群的阶一定是母群的阶的一个因子。

(3) 交换群

若群 G 中群元素的乘法都满足交换律，即对 G 中任意两个群元素相乘，都可以交换。$A\cdot B=B\cdot A$，则称 G 为交换群或阿贝尔群(Abelian group)。

(4) 循环群

若群 G 的每一个群元素是某一元素 A 的幂 A^K，K 是整数，则群 G 称为循环群，称 A 为 G 的生成元素。满足 $A^n=1$ 的最小正整数 n 称为群 G 的阶。

(5) 共轭和共轭类

设 A 和 B 是群 G 的两个群元素，若 G 中可以找到一个群元素 $R(R\neq E)$ 使得：

$$B = RAR^{-1}$$

则称 A 和 B 共轭。群元素之间的共轭关系有下面几点性质：

(a) 相互性：若 B 与 A 共轭，则 A 与 B 共轭，即由 $B=RAR^{-1}$ 可得 $A=RBR^{-1}$。

(b) 传递性：若 B 与 A 共轭，C 与 B 共轭，则 C 与 A 共轭。

群 G 中的所有相互共轭的群元素的集合称为 G 的一个共轭类。

(6) 特征标

群元素的表示矩阵的对角元之和称为矩阵的迹，又称为特征标。共轭元素的表示矩阵的迹(或特征标)相等。

6.3 点群的分类和分子的点群

6.3.1 点对称元素的组合

一个点对称元素系对应的全部对称操作形成一个点群。在其中，对称元素间总是相互适应而又相互制约。两个对称元素组合在一起必然会引伸出其他对称元素。下面介绍对称元素的几个重要组合：

1. 镜面和镜面的组合

两个镜面 σ_1 和 σ_2 相交成 $\frac{\alpha}{2}$ 角，它们的交线必然是旋转轴 C_n，其基转角为 α，即 $n=2\pi/\alpha$，它的证明可按图 6.3.1 所示。

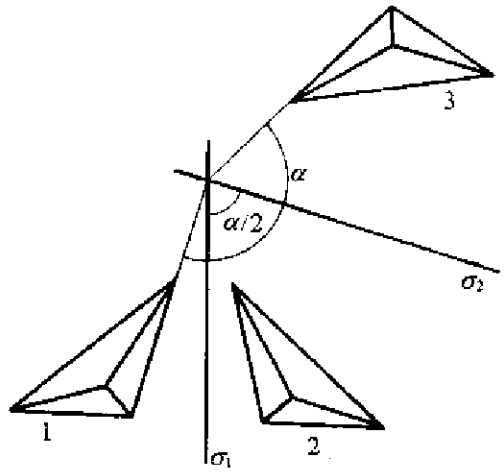


图 6.3.1 两个镜面的交线是 C_n 轴

图中 σ_1 和 σ_2 是相交成 $\alpha/2$ 角的两个镜面，1、2、3 为任意形状的物体。1 经 σ_1 反映得 2，2 经 σ_2 反映得 3，它相当于将 1 转 α 角得 3

2. 偶次对称轴和垂直于它的镜面的组合

偶次对称轴 C_{2n} 和垂直于它的镜面 σ_h 的交点必为对称中心 i。因为任何偶次轴的操作中必含有 $C_2^1(=C_{2n}^n)$ 操作，当该轴和 Z 轴重合，它和 $\sigma(xy)$ 的表示矩阵分别为：

$$C_2^1(z)=\begin{pmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix},\ \sigma(xy)=\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{pmatrix}$$

$$C_2^1(z)\cdot\sigma(xy)=\begin{pmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{pmatrix}=i$$

实际上 $\sigma(xy)$、$C_{2n}^n(z)$ 和 i 三者中的任意两者的乘积都是第三者，即任意两者的组合都等于第三者。

3. 旋转轴和旋转轴的组合

旋转轴 A 和旋转轴 B 相交于 O 点，A 的基转角为 α，B 的基转角为 β，这两种旋转操作的组合相当于通过 O 的第三个旋转轴 C，它的基转角为 γ。利用球面三角公式，可以找出 A、B、C 三个旋转轴之间的夹角 u、v、w，以及此三轴的基转角 $\alpha=2U$，$\beta=2V$，$\gamma=2W$ 之间的关系，如图 6.3.2 所示。

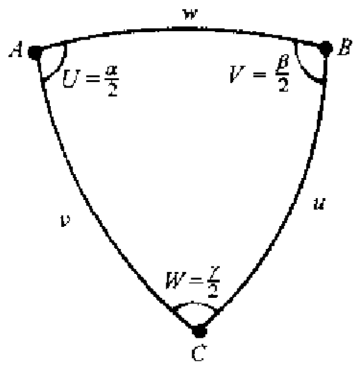


图 6.3.2 旋转轴的组合关系

图中旋转轴 OA、OB 和 OC 相交于球心 O（图中未示出），在球面上的位置为 A、B、C 三点。

球面三角形的角的余弦公式是：任一角的余弦等于另外两角余弦乘积的负值加上此两角的正弦及其夹边的余弦的连乘，即

$$\cos W=-\cos U\cos V+\sin U\sin V\cos w$$

由此可得：

$$\cos w = \frac{\cos W + \cos U \cos V}{\sin U \sin V}$$

相似地可得：

$$\cos u = \frac{\cos U + \cos V \cos W}{\sin V \sin W}$$

$$\cos v = \frac{\cos V + \cos U \cos W}{\sin U \sin W}$$

根据这些关系式，可以推出各种轴次的旋转轴组合情况。下面讨论 A,B,C 三个旋转轴的轴次分别为 2，3，4，5，6，即 U,V,W 的值为 90°，60°，45°，36°和 30°时进行组合的结果。组合时，让 A 依次为 2，3，4，5，6 次轴，在 A 轴的每种选择之下，再让 B 轴轴次依次为 2，3，4，5，6 次轴中不低于 A 轴的轴，然后再让 C 轴为 2，3，4，5，6 次轴中不低于 B 轴的轴。一一代入上式，所得的可能组合列于表 6.3.1 中。表中点群的记号是将 Schönflies 记号和国际记号（又称为 Hermann-Mauguin 记号）结合起来表达。例如 D_2 为 Schönflies 记号，222 为国际记号。在国际记号中 C_n 次轴用 n 表示，n 次反轴用 $\bar{n}$ 表示。

表 6.3.1　旋转轴轴次在 2～6 间的可能组合

点　群	三个轴的轴次	轴间夹角/度		
		w	u	v
D_2-222	222	90	90	90
D_3-32	223	60	90	90
D_4-422	224	45	90	90
D_5-52	225	36	90	90
D_6-622	226	30	90	90
$T-23$	233	54.73	70.53	54.73
$O-432$	234	35.26	54.73	45
$I-235$	235	20.93	37.40	31.68

6.3.2　点群的分类和分子的点群

由点对称操作组成的对称操作群，可按和该群相应的对称元素系进行分类。分类方法可按对称元素由简单到复杂的顺序进行划分，如表 6.3.2 所示。各种分子，不论是简单或是复杂，它存在的几何构型的对称性，必定属于点群中的一种。用分子的对称性，讨论各类点群的性质，可以使对称性概念具体化，容易理解；而分子几何构型用点群加以表达，对于深入了解分子的结构和性质，是一种非常重要的途径和方法。下面按表 6.3.2 所列的顺序分三部分进行讨论。每一类点群中选一个有关分子的几何构型示于图 6.3.3、图 6.3.4 和图 6.3.6 中。

1. *只含一个对称元素的点群（循环群）*

这类点群只含一个对称元素，例如只含 1 个 C_n 轴，或镜面 σ，或映轴 S_n。它们可由一个群元素作为生成元素以它自身重复地进行操作而获得全部群元素，所以这类点群称为循环群。若干具有循环群对称性的分子的结构示于图 6.3.3 中。

含 1 个 C_n 轴对称元素的点群，可由 $\boldsymbol{C}_n^1$ 操作作为生成元素，重复地操作得到：$\boldsymbol{C}_n^1, \boldsymbol{C}_n^2, \cdots, \boldsymbol{C}_n^n = \boldsymbol{E}$，它们构成 C_n 点群。图6.3.3(a)和(b)示出具有 C_2 和 C_3 点群的分子。

含 1 个镜面 σ 的点群可由 σ 作生成元素，重复操作得：$\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\sigma}^2 = \boldsymbol{E}$，它们构成 C_s 点群。图

6.3.3(c)示出具有 C_s 对称的分子。

表 6.3.2　点群的分类和性质

群的分类和记号		对称元素系	阶	分子构型图号
循环群	C_n	$1C_n$	n	6.3.3(a)和(b)
	C_s	1σ	2	6.3.3(c)
	S_n	$1S_n$(n 为 4 的倍数)	n	6.3.3(e)
	C_{ni}	$1C_n, i, S_{2n}$	$2n$	6.3.3(d)
非循环群	C_{nh}	n=偶数：C_n, σ_h, i	$2n$	6.3.4(a)
		n=奇数：C_n, σ_h, S_n	$2n$	6.3.4(b)
	C_{nv}	$1C_n$, $n\sigma_v$	$2n$	6.3.4(c)
	D_n	$1C_n$, nC_2	$2n$	6.3.4(d)
	D_{nh}	n=偶数：C_n, σ_h, i, nC_2, $n\sigma_v$	$4n$	6.3.4(e)
		n=奇数：C_n, σ_h, S_n, nC_2, $n\sigma_v$	$4n$	6.3.4(f)
	D_{nd}	n=偶数：C_n, S_n, nC_2, $n\sigma_d$	$4n$	6.3.4(g)
		n=奇数：C_n, i, nC_2, $n\sigma_d$	$4n$	6.3.4(h)
多个高次轴群	T	$4C_3$, $3C_2$	12	6.3.6(a)
	T_h	$4C_3$, $3C_2$, $3\sigma_h(\perp C_2)$, i	24	6.3.6(b)
	T_d	$4C_3$, $3C_2$, $3S_4$, $6\sigma_d$	24	6.3.6(c)
	O	$3C_4$, $4C_3$, $6C_2$	24	—
	O_h	$3C_4$, $4C_3$, $6C_2$, $3\sigma_h(\perp C_4)$, $6\sigma_d$, i	48	6.3.6(d)
	I	$6C_5$, $10C_3$, $15C_2$	60	—
	I_h	$6C_5$, $10C_3$, $15C_2$, 15σ, i	120	6.3.6(e)

含 1 个映轴 S_n 的点群，可用 S_n^1 作为生成元素重复操作而得。S_n^1 是个复合操作，情况要复杂一些。S_n^1 包含的两个复合操作是可交换的：

$$S_n^1 = \sigma_h \cdot C_n^1 = C_n^1 \cdot \sigma_h$$

由 S_n^1 的自乘幂所产生的群元素随 n 的奇、偶而不同，可分三种情况：

(a) 含 1 个 n 为偶数而又不为 4 的倍数的 S_n 轴。

当 $n=2,6,10,\cdots$等情况时，由于

$$S_2^1 = S_6^3 = S_{10}^5 = \cdots = i$$

即这个群中有对称中心，而且这个群中存在着由 $C_{\frac{n}{2}}$ 对称元素构成的子群，所以将形成 $C_{\frac{n}{2}}i$ 点群。当 $n=2$，形成 C_i 点群，图 6.3.3(d)示出具有 C_i 对称的分子。当 $n=6$，通过 S_6^1 重复进行操作可得：

$$\begin{array}{cccccc}
S_6^1, & S_6^2, & S_6^3, & S_6^4, & S_6^5, & S_6^6 \\
\| & \| & \| & \| & \| & \| \\
C_6^1\cdot\sigma_h & C_3^1 & i & C_3^2 & C_6^5\cdot\sigma_h & E \\
\| & & & & \| & \\
C_3^2\cdot i & & & & C_3^1\cdot i &
\end{array}$$

式中 $C_6^1\cdot\sigma_h = C_3^2\cdot i$ 以及 $C_6^5\cdot\sigma_h = C_3^1\cdot i$ 都可以通过作图或由对称操作矩阵相乘证明得到。所以在这个群中包含着两个子群：G'：$\{E, i\}$和 G''：$\{E, C_3^1, C_3^2\}$，它的对称元素有 C_3 和 i，点群记号为 C_{3i}。

(b) 含 1 个 n 为 4 的倍数的 S_n 轴

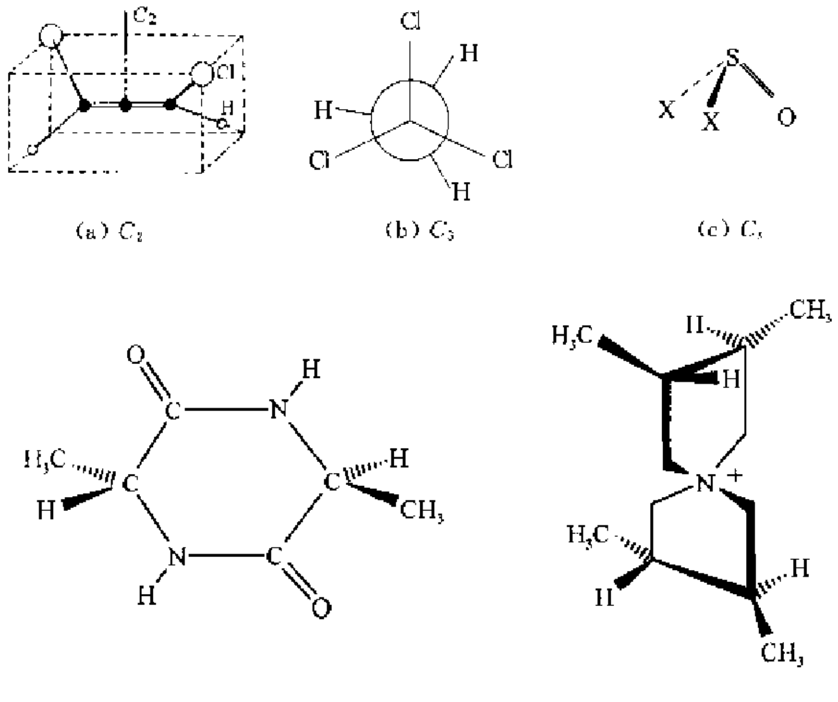
当含有 $n=4,8,12,\cdots$ 等为 4 的倍数的映轴 S_n 时，由于

$$S_4^2 = S_8^4 = S_{12}^6 = C_2^1$$

它不存在 σ 和 i 对称元素，它是一类独立的点群，群的记号为 S_n。图 6.3.3(e)示出属于点群 S_4 的分子。

(c) 含 1 个 n 为奇数的 S_n 轴

由于 $S_n^n=\sigma_h\neq E$，而 $S_n^{2n}=E$，所以群的阶为 $2n$。这种 S_n 轴等同于 C_n 轴和 σ_h 组合的效果相同，所得的点群记号为 C_{nh}，它将并入下面非循环群一起进行讨论。



(a) C_2　(b) C_3　(c) C_s

(d) C_i　(e) S_4

图 6.3.3　若干具有循环群对称性的分子

2. 以 C_n 轴为基础加入 C_2 轴或镜面 σ 形成的群(非循环群)

以 C_n 轴为基础加入镜面 σ 或 C_2 轴或同时加 C_2 和 σ，这时所得的群元素不能由 1 个生成元素自身重复操作获得，所以称为非循环群。下面分别加以叙述。

(a) C_{nh}点群

C_{nh}点群的对称元素有一个 C_n 轴和垂直于此轴的镜面 σ_h。其对称元素系按 n 的奇偶情况列于表 6.3.2 中。有关分子的结构示于图 6.3.4(a)和(b)中。

(b) C_{nv}点群

C_{nv}点群的对称元素有一个 C_n 轴，当加入一个通过 C_n 轴的镜面 σ_v，由于 C_n 轴的操作必产生 n 个 σ_v。图 6.3.4(c)示出一个具有 C_{3v}对称的分子。

(c) D_n 点群

当在 C_n 轴上加入 1 个垂直于 C_n 轴的 C_2 轴，则在垂直于 C_n 轴通过该 C_2 轴的平面内必有 n 个 C_2 轴。图 6.3.4(d)示出一个具有 D_3 对称的分子。

(d) D_{nh}点群

在 D_n 点群的对称元素系中，加入 1 个垂直于 C_n 轴的镜面 σ_h，得 D_{nh}点群。由于 n 个 C_2 轴和 σ_h 组合，必产生 n 个 σ_v。其对称元素系按 n 的奇偶情况列于表 6.3.2 中，有关分子的结构示于图 6.3.4(e)(C_2H_4)和(f)(C_3H_6)中。

(e) D_{nd}点群

在 D_n 点群的对称元素系中，加入 1 个通过 C_n 轴又平分二个 C_2 轴夹角的镜面 σ_d，得 D_{nd}点群。其对称元素系按 n 的奇偶情况列于表 6.3.2 中。图 6.3.4(g)和(h)中分别示出具有 D_{2d}(C_3H_4)和 D_{3d}(C_6H_{12})的分子的结构。

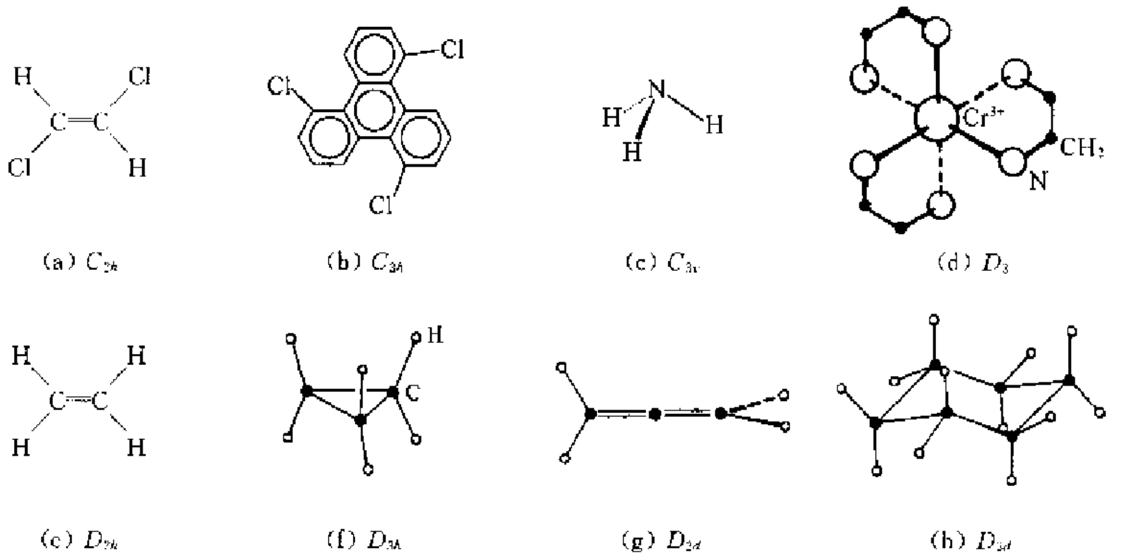


图 6.3.4　若干具有非循环群对称性的分子

3. 含有多个高次轴的点群

含有多个高次轴($n \geq 3$)的对称元素组合所得的对称元素系和正多面体的对称性相对应。正多面体是指它的面为正多边形且彼此相等，同时它的顶角和棱边也相等。正多面体有五种，它们的性质列于表 6.3.3 中，它们的图形示于图 6.3.5 中。表 6.3.3 中的 T 来源于四面体群(Tetrahedral group)；O 来源于八面体群(Octahedral group)。它包括正八面体和立方体；I 来源于二十面体群(Icosahedral group)，它包括五角十二面体和正三角二十面体。

表 6.3.3　正多面体的性质

	正四面体	正八面体	立方体	正五角十二面体	正三角二十面体
面数	4	8	6	12	20
面的边数	3	3	4	5	3
会聚于顶点的棱数	3	4	3	3	5
棱数	6	12	12	30	30
顶点数	4	6	8	20	12
双面角	70°32′	109°28′	90°	116°34′	138°12′
点群	T_d	O_h	O_h	I_h	I_h

属于 T 点群的分子较少。$[Co(NO_2)_6]^{3-}$的一种构型具有这种对称性，如图 6.3.6(a)所示。在其中处于八面体对位的两个 NO_2 基团平面互相垂直。如果改变 NO_2 基团的取向使其互

相平行，如图 6.3.6(b)所示，就出现 3 个互相垂直的镜面，它们也分别和 C_2 轴垂直。这种构型的 $Co(NO_2)_6^{3-}$ 具有 T_h 点群的对称性。正四面体形的分子和离子如 CH_4,P_4,SO_4^{2-} 等均属 T_d 点群，如图 6.3.6(c)。

O 和 O_h 点群都具有垂直排列的 3 个 C_4 轴，它们和立方体的边平行。在立方体对角线上有 4 个 C_3 轴，通过两个相对的棱边的中点还有 C_2 轴，这种对称元素系对应的点群为 O。在 O 点群中加入 σ_h 使和 C_4 轴垂直，可衍生出 O_h 点群。图 6.3.6(d)示出具有 O_h 对称的分子。

I 点群具有 6 个 C_5 轴、10 个 C_3 轴和 15 个 C_2 轴，它们分别通过五角十二面体的相对的面、顶点和边的中心。若选择 3 个互相垂直的 C_2 轴作主轴，垂直 C_2 轴加 σ_h，得 15σ 和 i，这种对称元素系对应的点群为 I_h。$B_{12}H_{12}^{2-}$ 和 B_{12}等分子具有 I_h 对称性，如图 6.3.6(e)所示。

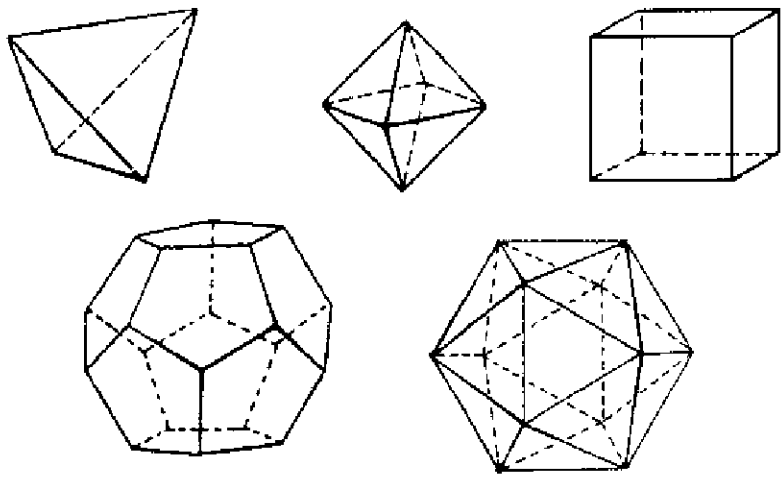


图 6.3.5　五种正多面体

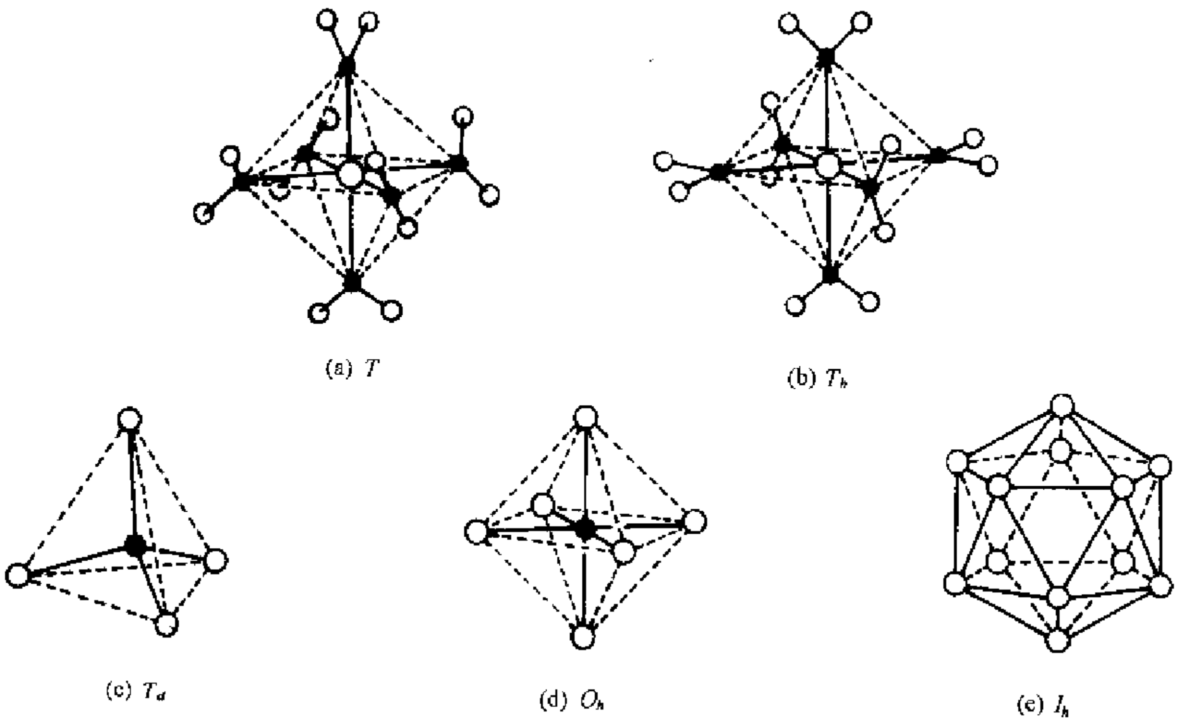


图 6.3.6　若干具有多个高次轴群的分子

6.4 不可约表示和特征标表

6.4.1 可约表示和不可约表示

若将对称操作群中每个群元素均改用相应的变换矩阵，这些变换矩阵也满足群的条件，形成一个群。通常称这样的矩阵群为相应点群的表示。

群元素的作用对象称为基，在讨论分子几何构型时，基是原子的坐标位置 x,y,z。基也可以是 x,y,z 的乘积或其他函数和物理量。基不同，同一个对称操作的表示矩阵便不同。

前面讨论到 NH_3 分子为 C_{3v} 点群，有 6 个对称操作。令 C_3 轴和 z 轴平行，σ_a 通过原点处在 xz 平面，如图 6.1.2 所示。当以原子坐标 (x,y,z) 作为基，它的表示的名称用符号 Γ_a，6 个对称操作的表示矩阵列于表 6.4.1 中，每个矩阵都是三维方阵。当以 NH_3 分子中 N 原子的 $2p_z$ 轨道为基，由于 p_z 轨道绕 z 轴对称分布，6 个对称操作均不改变 p_z 的大小和正负号，均可用单位矩阵(1)表示，它的表示名称用符号 Γ_b。当用绕 z 轴的转动函数 R_z 作为基，平行 z 轴的 C_3 轴的操作，不会改变转动函数 R_z 的大小和方向，可用单位矩阵(1)表示。而镜面 σ 可将旋转方向改变，将 ↻ 变为 ↺ ，可以用矩阵(−1)表示，它的名称用符号 Γ_c。表 6.4.1 列出这三种表示。

表 6.4.1 C_{3v}群的几种表示

C_{3v}	E	C_3^1	C_3^2	σ_a	σ_b	σ_c	基
Γ_a	$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-\frac{1}{2}&-\frac{\sqrt{3}}{2}&0\\\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-\frac{1}{2}&\frac{\sqrt{3}}{2}&0\\-\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-\frac{1}{2}&\frac{\sqrt{3}}{2}&0\\\frac{\sqrt{3}}{2}&\frac{1}{2}&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-\frac{1}{2}&-\frac{\sqrt{3}}{2}&0\\-\frac{\sqrt{3}}{2}&\frac{1}{2}&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	(x,y,z)
Γ_b	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	p_z
Γ_c	(1)	(1)	(1)	(−1)	(−1)	(−1)	R_z

在表 6.4.1 的 Γ_a 表示中，所有操作的表示矩阵都有如下的准对角结构：

$$\left(\begin{array}{cc:c}a_{11}&a_{12}&0\\a_{21}&a_{22}&0\\\hdashline 0&0&a_{33}\end{array}\right)$$

这说明矩阵中主对角线上有维数较低的方阵，其余元素都是零。这时 Γ_a 的表示矩阵可分解为表 6.4.2 中的二维子方阵 Γ_3，它的基为 (x,y) 和一维子方阵 Γ_1，它的基为 z。所以 Γ_a 是由 Γ_1 和 Γ_3 构成，称 Γ_a 为 Γ_1 和 Γ_3 的直和，记为：

$$\Gamma_a = \Gamma_1 \oplus \Gamma_3$$

若一个维数较高的表示可以分解为维数较低的表示的直和，则称它是一个可约表示。若不能再分解，则称它为不可约表示。一般而言，对于任意给定的基，矩阵表示 A 不具有准对角结构，但它可以找到一个合适的变换矩阵 S，经过相似变换，即进行 $S^{-1}AS$ 操作，将它变成对角方块矩阵，这种相似变换的过程称为矩阵的约化。下式中矩阵 A 约化为矩阵 $A_1 \oplus A_2 \oplus A_3$

表 6.4.2 C_{3v}群的不可约表示

C_{3v}	E	C_3^1	C_3^2	σ_a	σ_b	σ_c	基
Γ_1	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	z, p_z
Γ_2	(1)	(1)	(1)	(−1)	(−1)	(−1)	R_z
Γ_3	$\begin{pmatrix}1&0\\0&1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-\frac{1}{2}&-\frac{\sqrt{3}}{2}\\\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-\frac{1}{2}&\frac{\sqrt{3}}{2}\\-\frac{\sqrt{3}}{2}&-\frac{1}{2}\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}1&0\\0&-1\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-\frac{1}{2}&\frac{\sqrt{3}}{2}\\\frac{\sqrt{3}}{2}&\frac{1}{2}\end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix}-\frac{1}{2}&-\frac{\sqrt{3}}{2}\\-\frac{\sqrt{3}}{2}&\frac{1}{2}\end{pmatrix}$	(x,y)

$$S^{-1}AS = S^{-1}\begin{pmatrix}a_{11}&a_{12}&\cdots&a_{1n}\\a_{21}&a_{22}&\cdots&a_{2n}\\\cdots&\cdots&\cdots&\\a_{n1}&a_{n2}&\cdots&a_{nn}\end{pmatrix}S = \begin{pmatrix}A_1&&0\\&A_2&\\0&&\ddots\end{pmatrix} \tag{6.4.1}$$

当对角方块矩阵不能再通过相似变换进行约化,称为不可约化的矩阵。群的可约表示总是可以用不可约表示描述。一个群可以有许许多多个可约表示,但只有几个不可约表示。

6.4.2 不可约表示的性质

在矩阵的约化过程中,矩阵元的值在改变,但正方矩阵的迹,即矩阵对角之和在相似变换中是不变的。这种对称操作的表示矩阵的迹称为特征标,常用符号 χ 标记,$\chi(R)$是群中操作 R 的特征标。

不可约表示具有下列性质:

1. 群的不可约表示的数目等于群中类的数目

在群 $G\{\boldsymbol{A},\boldsymbol{B},\boldsymbol{C},\cdots\}$中,当进行 $\boldsymbol{BAB}^{-1}=\boldsymbol{C}$ 相似变换时,称 $\boldsymbol{A}$ 和 $\boldsymbol{C}$ 为相互共轭的元,相互共轭元的完整集合称为一共轭类。同类的元在一种表示中有相同的特征标,因此特征标可按类标出。例如 C_{3v}群分三类:$\boldsymbol{E}$,$2\boldsymbol{C}_3$,$3\boldsymbol{\sigma}$,它有 3 个不可约表示。在不同的表示中,特征标常不相同。在表 6.4.2 的 Γ_3 表示中,$\boldsymbol{E}$ 的特征标为 2,$\boldsymbol{C}_3$ 的特征标为 −1,σ 的特征标为 0。注意群中对称操作的分类并非常常都是很明显的。例如 C_{2v}群有 4 个元素($\boldsymbol{E}$,$\boldsymbol{C}_2$,$\boldsymbol{\sigma}_v$,$\boldsymbol{\sigma}_v'$),每个元素自成一类。

2. 群的不可约表示的维数的平方和等于群的阶

若一个群的不可约表示的维数分别为 l_1,l_2,…则

$$\sum_i l_i^2 = h \tag{6.4.2}$$

式中 h 是这个群的阶。对 C_{3v}群,$l_1=1$,$l_2=1$,$l_3=2$,故 $h=6$。

3. 群的各不可约表示的特征标之间满足正交、归一条件

设以 $\chi_i(R)$和 $\chi_j(R)$分别表示群的元素 R 在第 Γ_i 个和第 Γ_j 个不可约表示中的特征标,h 为点群的阶,则正交、归一条件可表达如下:

$$\left(\frac{1}{h}\right)\sum_R \chi_i(R)\chi_j(R) = \begin{cases}0, & 当\ i\neq j\\1, & 当\ i=j\end{cases} \tag{6.4.3}$$

例如表 6.4.2 中 C_{3v}的 3 个不可约表示 Γ_1,Γ_2 和 Γ_3,当 Γ_i 为 Γ_2,Γ_j 为 Γ_3 代入上式

$$\left(\frac{1}{6}\right)[(1\times 2)+2(1)(-1)]=0$$

当 Γ_i 为 Γ_3，Γ_j 也为 Γ_3，由上式得

$$\left(\frac{1}{6}\right)[(2\times 2)+2(-1)(-1)]=1$$

6.4.3 特征标表

将点群中全部不可约表示的特征标及相应的基列成表，称为特征标表。表 6.4.3(a)、(b) 和(c)分别列出 C_{2v}、C_{3v}和 C_{4v}点群的特征标表。

(a)

表 6.4.3 C_{2v}群(a)、C_{3v}群(b)和 C_{4v}群(c)的特征标表

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	基	
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_1	1	−1	1	−1	x, R_y	xz
B_2	1	−1	−1	1	y, R_x	yz
Ⅰ区	Ⅰ区				Ⅲ区	Ⅳ区

(b)

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	基	
A_1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	−1	R_z	
E	2	−1	0	(x,y), (R_x,R_y)	(x^2-y^2,xy), (xz,yz)

(c)

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	基	
A_1	1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	1	−1		x^2-y^2
B_2	1	−1	1	−1	1		xy
E	2	0	−2	0	0	(x,y), (R_x,R_y)	(xz,yz)

每个特征标表可分为 4 个区：Ⅰ区到Ⅳ区。下面分区一一地进行讨论。

Ⅰ区：在这区中，C_{2v}的 4 个对称操作[E, C_2, $\sigma_v(xz)$, $\sigma_v(yz)$]组成 4 个操作类，一类代表一种操作类型。按照群论，任何一个点群的不可约表示的数目等于对称操作类的数目。因此，对 C_{2v}有 4 个不可约表示，而它的特征标则在该区中给出。第一个表示称为 A_1，全部的特征标都是 1，它表示任意一个具有 A_1 对称性的波函数(即基)和全部 4 个对称操作的关系都是对称的(特征标为 1)。而 A_2 表示对于对称操作 E 和 C_2 是对称的，而对于后面两个镜面操作是反对称的，(特征标为−1)。对其余的两个表示 B_1 和 B_2 则和 C_2 及镜面之一呈反对称。

从数学角度来看，每一个不可约表示是一方阵，该表示的特征标是对角矩阵元之和，在 C_{2v}特征标表的简单例子中，全部不可约表示都是一维的，也就是说特征标是矩阵的简单的单个元素，对于一维表示，操作 R 的特征标 $\chi(R)$是 1 或−1。

Ⅱ区：在这区中，各个表示用 Mulliken 记号，有关这些记号的意义列于表 6.4.4 中。

表 6.4.4　不可约表示的 Mulliken 记号

维数		
	A，B：	一维，即 $\chi(\boldsymbol{E})=1$
	E：	二维，即 $\chi(\boldsymbol{E})=2$
	T：	三维，即 $\chi(\boldsymbol{E})=3$
	G：	四维，即 $\chi(\boldsymbol{E})=4$
	H：	五维，即 $\chi(\boldsymbol{E})=5$
上标		
	$'$：	对 σ_h 操作为对称，即 $\chi(\sigma_h)=1$
	$''$：	对 σ_h 操作为反对称，即 $\chi(\sigma_h)=-1$
下标		
	(a) g：	对 i 操作为对称，即 $\chi(i)=1$
	u：	对 i 操作为反对称，即 $\chi(i)=-1$
	(b) 对 A 和 B 表示	
	1：	对 C_2 或 σ_v 操作为对称，即 $\chi(C_2)$或 $\chi(\sigma_v)=1$
	2：	对 C_2 或 σ_v 操作为反对称，即 $\chi(C_2)$或 $\chi(\sigma_v)=-1$
	(c) 对 E 和 T 表示	
		下标的数字 1，2，…的意义同上，但它不只是对 C_2 或 σ_v
$C_{\infty v}$和 $D_{\infty h}$群		
	Σ^+：	一维，对 σ_v 或 C_2 为对称，即 $\chi(\boldsymbol{E})=1$，$\chi(\sigma_v)$或 $\chi(C_2)=1$
	Σ^-：	一维，对 σ_v 或 C_2 为反对称，即 $\chi(\boldsymbol{E})=1$，$\chi(\sigma_v)$或 $\chi(C_2)=-1$
	Π：	二维，即 $\chi(\boldsymbol{E})=2$
	Δ：	二维，即 $\chi(\boldsymbol{E})=2$
	Φ：	二维，即 $\chi(\boldsymbol{E})=2$

C_{2v}群的全部对称类都是一维的，所以都是 A 或 B 表示。前面两个对称类 $\chi(C_2)=1$，所以用 A 表示，后两个 $\chi(C_2)=-1$，所以用 B 表示。下标 1，2 可按表 6.4.4 标上，但这里 B_1 和 B_2 的分类不能明确地指认。在 A_1 表示中，全部特征标都等于 1，又称为全对称(totally symmetric)表示 Γ_{TS}。在 C_{3v}和 C_{4v}群中，除 A，B 表示外，还存在简并度大于 1 的 E 表示。

Ⅲ区：在表的这一部分共有 6 个符号，x，y，z，R_x，R_y，R_z，它们分别代表平移的三个分量(x，y，z)和围绕 x，y，z 轴的 3 个旋转。对于 C_{2v}特征标表，z 出现在 A_1 行，这意味着平移的 z 分量具有 A_1 对称性。类似地，x 和 y 分量分别具有 B_1 和 B_2 对称性。至于旋转 R_x，R_y，R_z 的对称性则可从表中看出来。

推导这些结果的另一种方法是将 x，y，z 分别作为 AX_n 分子中中心原子 A 的 p_x，p_y 和 p_z 轨道。H_2S 是具有 C_{2v}对称群的分子，对这分子通常是按下面方法建立它的直角坐标系：将主轴(这时主轴为 C_2 轴)作为 z 轴，因 H_2S 为平面分子，取 x 轴垂直于分子平面，这样，y 轴则按右手坐标系定向。按这个常用方法，在 H_2S 分子中 S 原子的 p_x，p_y 和 p_z 轨道示于图 6.4.1 中。

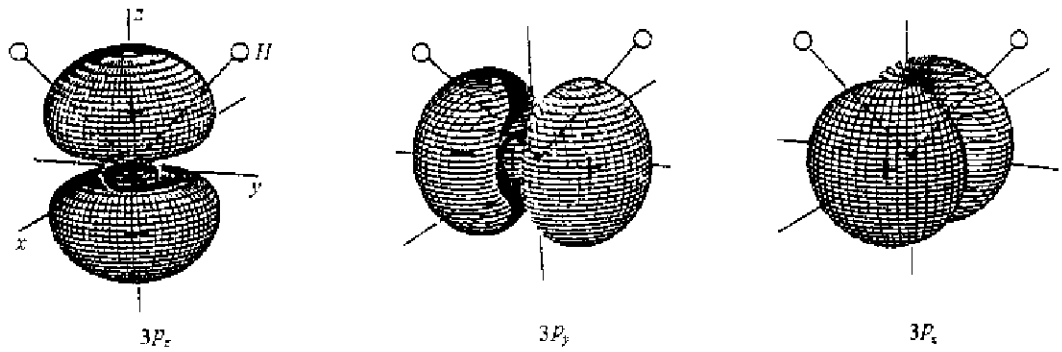


图 6.4.1 在 H_2S 分子中 S 原子的 3 个 p 轨道

检查这些轨道的定向,很明显地看出 p_z 轨道对 C_{2v}群的全部 4 个操作:$\boldsymbol{E}$,$\boldsymbol{C_2}$,$\boldsymbol{\sigma_v}(xz)$,$\boldsymbol{\sigma_v}(yz)$都是对称的。所以 p_z 轨道具有 A_1 对称性。另一方面,p_x 轨道对 $\boldsymbol{E}$ 和 $\boldsymbol{\sigma_v}(xz)$是对称的,而对 $\boldsymbol{C_2}$ 和 $\boldsymbol{\sigma_v}(yz)$是反对称的,所以 p_x 为 B_1 对称。按此很容易证明 p_y 轨道为 B_2 对称。

Ⅳ区:在这区中有 6 个符号 x^2,y^2,z^2,xy,xz,yz。有时用 x^2 和 y^2 的组合 x^2-y^2 和 x^2+y^2 代替 x^2 和 y^2。按Ⅲ区的讨论方法,可用 AX_n 分子中的 A 原子的 d 轨道函数进行讨论。同样以 H_2S 分子为例,这 6 个函数,d_{xy},d_{yz},d_{xz},d_{z^2},$d_{x^2-y^2}$,$d_{x^2+y^2}$的图形示于图 6.4.2 中。

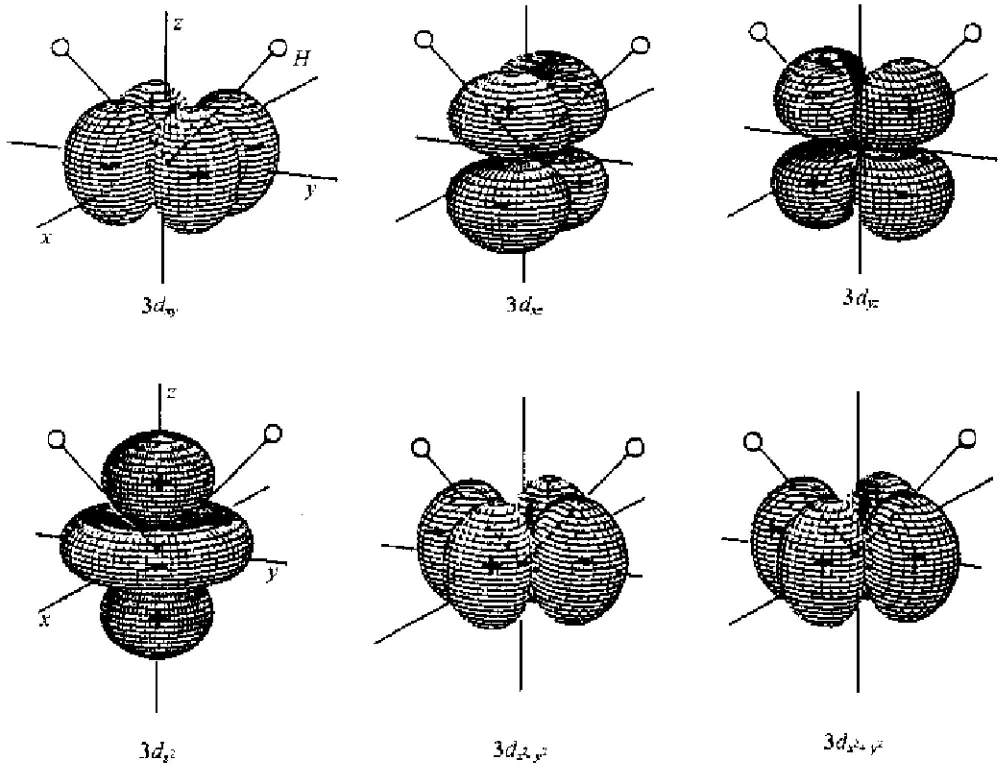


图 6.4.2 H_2S 分子中,S 原子的 6 个函数:d_{xy},d_{yz},d_{xz},d_{z^2},$d_{x^2-y^2}$,$d_{x^2+y^2}$

检查这 6 个函数,很明显地看出 x^2+y^2,x^2-y^2,z^2 对 C_{2v}点群的 4 个操作都是对称的,因此 x^2,y^2 和 z^2 具有 A_1 对称性。注意 x^2 和 y^2 和 x^2+y^2 是 x^2-y^2 的简单的线性组合。相似地,xy 函数相对于 $\boldsymbol{E}$ 和 $\boldsymbol{C_2}$ 为对称,所以为 A_2 对称。xz 和 yz 函数的对称性也就容易地按这方法

定出。

按(6.4.3)式和表6.4.3(a)，当 $\Gamma_i=\Gamma_j=A_2$ 时，(6.4.3)式变为

$$\frac{1}{4}[(1)(1)+(1)(1)+(-1)(-1)+(-1)(-1)]=1$$

当 $\Gamma_i=A_2,\Gamma_j=B_1$，(6.4.3)式变为

$$\frac{1}{4}[(1)(1)+(1)(-1)+(-1)(1)+(-1)(-1)]=0$$

仍符合(6.4.3)式的正交、归一的关系。

关于 C_{3v} 和 C_{4v} 点群的特征标表已分别列于表6.4.3的(b)和(c)中，从表6.4.3(b)可见，C_{3v} 群的6个操作分成3类：$\boldsymbol{E},\boldsymbol{C}_3$ 和 $\boldsymbol{\sigma}_v$。第一个一维(全对称)的表示称为 A_1，第二个一维表示称为 A_2，它对于 C_3^1、C_3^2 操作是对称的，而对于3个 σ_v 操作是反对称的。从这些结果很明显地看出，对于一个表示同一类操作有着相同的特征标，因此加以归并。最后一个对称类为二维表示 E。如果分析一个具有 C_{3v} 对称的 PH_3 分子中P原子的 p 轨道，可得出 p_z 轨道具有 A_1 对称性，而 p_x 和 p_y 轨道形成一个不可分辨的组，它具有 E 对称。换句话说，没有单个函数具有 E 对称，而要以两个函数形成一个 E 组，它直接地表明 E 表示是同时和 A_1 及 A_2 正交。同样，$d_{x^2-y^2}$ 和 d_{xy} 轨道形成一个 E 组，而 d_{xz} 和 d_{yz} 轨道组成另外一个 E 组。

C_{4v} 群的情况示于表6.4.3(c)中，C_{4v} 有五类操作，因此有五种不可约表示。它的阶 $h=8$，有4个一维和1个二维表示。对于一个具有 C_{4v} 对称的 AX_4 分子，p_z 轨道具有 A_1 对称性(注意 z 轴为 C_4 轴)，而 p_x 和 p_y 轨道形成一个 E 对。对于A原子中的 d 轨道，d_{z^2} 具有 A_1 对称性，$d_{x^2-y^2}$ 轨道具有 B_1 对称性，d_{xy} 具有 B_2 对称性，而 d_{xz} 和 d_{yz} 轨道则形成 E 组。

附录6.1中列出各种点群的特征标表。

6.5 直积及其应用

6.5.1 直积

在这一节中将讨论两个不可约表示的直积，直积在运算公式中用⊗符号表示。直积的概念开始似乎抽象，但是一旦将它加以应用，它就变得容易接受。

当两个不可约表示 Γ_i 和 Γ_j 形成直积 Γ_{ij}，即

$$\Gamma_i\otimes\Gamma_j=\Gamma_{ij} \tag{6.5.1}$$

若 Γ_i 为二维矩阵，Γ_j 为三维矩阵：

$$\Gamma_i=\begin{pmatrix}A_{11} & A_{12}\\ A_{21} & A_{22}\end{pmatrix},\quad \Gamma_j=\begin{pmatrix}B_{11} & B_{12} & B_{13}\\ B_{21} & B_{22} & B_{23}\\ B_{31} & B_{32} & B_{33}\end{pmatrix}$$

$$\Gamma_{ij}=\begin{pmatrix}A_{11} & A_{12}\\ A_{21} & A_{22}\end{pmatrix}\otimes\begin{pmatrix}B_{11} & B_{12} & B_{13}\\ B_{21} & B_{22} & B_{23}\\ B_{31} & B_{32} & B_{33}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}A_{11}B_{11} & A_{11}B_{12} & A_{11}B_{13} & A_{12}B_{11} & A_{12}B_{12} & A_{12}B_{13}\\ A_{11}B_{21} & A_{11}B_{22} & A_{11}B_{23} & A_{12}B_{21} & A_{12}B_{22} & A_{12}B_{23}\\ A_{11}B_{31} & A_{11}B_{32} & A_{11}B_{33} & A_{12}B_{31} & A_{12}B_{32} & A_{12}B_{33}\\ A_{21}B_{11} & A_{21}B_{12} & A_{21}B_{13} & A_{22}B_{11} & A_{22}B_{12} & A_{22}B_{13}\\ A_{21}B_{21} & A_{21}B_{22} & A_{21}B_{23} & A_{22}B_{21} & A_{22}B_{22} & A_{22}B_{23}\\ A_{21}B_{31} & A_{21}B_{32} & A_{21}B_{33} & A_{22}B_{31} & A_{22}B_{32} & A_{22}B_{33}\end{pmatrix}$$

可见直积和一般矩阵乘法不同。由 Γ_i 和 Γ_j 所得的直积 Γ_{ij}具有下列特性：

(a) Γ_{ij}的维数是 Γ_i 和 Γ_j 的维数的乘积，上例中 Γ_{ij}的维数为 6(即 2×3)。

(b) Γ_{ij}对操作 R 的特征标等于 Γ_i 和 Γ_j 的特征标对相同操作的乘积：

$$\chi_{ij}(R) = \chi_i(R) \cdot \chi_j(R) \tag{6.5.2}$$

(c) 直积 Γ_{ij}通常为一个可约表示，即不可约表示的组合。不可约表示 Γ_i 出现在直积 Γ_{ij}中的次数决定于：

$$a_i = \left(\frac{1}{h}\right) \sum_R \chi_i(R)\chi_{ij}(R) \tag{6.5.3}$$

下面用实例加以说明。对 C_{3v}群 3 个不可约表示形成的直积列于表 6.5.1 中。

表 6.5.1　C_{3v}群不可约表示的直积

C_{3v}		E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
A_1		1	1	1	
A_2		1	1	−1	
E		2	−1	0	
$A_1 \otimes A_1$		1	1	1	$\equiv A_1$
$A_1 \otimes A_2$		1	1	−1	$\equiv A_2$
$A_1 \otimes E$		2	−1	0	$\equiv E$
$A_2 \otimes A_2$		1	1	1	$\equiv A_1$
$A_2 \otimes E$		2	−1	0	$\equiv E$
$E \otimes E$		4	1	0	$\equiv A_1 + A_2 + E$
核对	A_1	1	1	1	
$E \otimes E = A_1 + A_2 + E$	A_2	1	1	−1	
	+) E	2	−1	0	
	$A_1 + A_2 + E$	4	1	0	

这些结果说明，两个不可约表示的直积有时也是一个不可约表示。如果它不是，它的构建可立即由方程(6.5.3)定出。进一步深入考查方程(6.5.3)可看出，因该式中被该群的阶 h 所除，使得此方程不适合于像 $C_{\infty v}$和 $D_{\infty h}$等无限群。幸而在许多情况下，这些群的可约表示的分解可以通过检验得到(见本章最后的实例)。

依据上述对 C_{3v}群表示的直积实例，可以引出下面两点结论：

(a) 任何 Γ_i 表示与 Γ_{TS}(下标 TS 表示全对称)的直积是简单的 Γ_i。

(b) Γ_i 表示和它自身的直积，即 $\Gamma_i \otimes \Gamma_i$ 是 Γ_{TS}或包含 Γ_{TS}。

这些结论在鉴定非零积分是很有用的，而非零积分涉及分子体系的量子力学的各种应用。

6.5.2　鉴定非零积分和光谱选律

当计算量子化学中一些积分时，直积的重要性就很清楚地显现出来。举一个简单的例子：

$$I_1 = \int \phi_i \phi_j \mathrm{d}\tau \tag{6.5.4}$$

I_1 是一个原子的 ϕ_i 轨道和另一个原子的 ϕ_j 轨道的重叠积分。除非被积函数对该分子所属点群的全部对称操作均是恒定不变时，积分 I_1 将成为 0。当被积函数 $\phi_i\phi_j$ 对所有对称操作都是恒定时，按群论的语言，它意味着 $\phi_i\phi_j$ 的表示(标记为 Γ_{ij})是 Γ_{TS}或包含 Γ_{TS}。为了使 Γ_{ij}是或包含

Γ_{TS}，Γ_i（ψ_i 的表示）和 Γ_j（ψ_j 的表示）必须是相同的。用化学键的语言，若两个原子轨道有着非零重叠，它们必须有相同的对称性。

上述所讨论的条件也可以用另一简单积分来说明：

$$I_2 = \int_{-\infty}^{\infty} f(x)\mathrm{d}x \qquad (6.5.5)$$

当 $f(x)$ 为奇函数，即 $f(-x)=-f(x)$ 时，$I_2=0$。积分 I_2 成为 0，是因为被积函数 $f(x)$ 对反向操作是改变的。

另一个在量子化学中经常出现的积分是 ψ_i 和 ψ_j 轨道之间的能量相互作用积分：

$$I_3 = \int \psi_i \hat{H} \psi_j \mathrm{d}\tau \qquad (6.5.6)$$

式中 $\hat{H}$ 为 Hamilton 算符。因为 $\hat{H}$ 是对分子的能量的操作，它对全部对称操作必须是不变的。也就是说，它具有 Γ_{TS} 对称性。由此而来，I_3 的被积函数的表示的对称性是可简化的

$$\Gamma_i \otimes \Gamma_{TS} \otimes \Gamma_j = \Gamma_i \otimes \Gamma_j$$

对 $\Gamma_i \otimes \Gamma_j$ 可以是 Γ_{TS} 或包含 Γ_{TS}，即需要 $\Gamma_i=\Gamma_j$。用量子化学的语言，只有具有相同对称性的轨道才会彼此相互发生作用。

具有下式的积分：

$$I_4 = \int \psi_i \hat{A} \psi_j \mathrm{d}\tau \qquad (6.5.7)$$

式中 $\hat{A}$ 为某些量子力学算符，在量子化学中这种积分是很普遍的。这种积分的数值不能为 0，因为若为 0 就没有意义了。而不为零的条件是：$\Gamma_i \otimes \Gamma_A \otimes \Gamma_j$ 是 Γ_{TS} 或包含 Γ_{TS}。为了满足这个条件，$\Gamma_i \otimes \Gamma_j$ 必须是或包含 Γ_A。下面我们将考虑 I_4 的一个特殊情况。

在光谱学中，处于具有 ψ_i 波函数的第 i 态和具有 ψ_j 波函数的第 j 态之间的电子跃迁的强度，依赖于电荷跃迁偶极矩矢量 μ，这个矢量的 x，y 和 z 分量为与强度向量 $\boldsymbol{I}$ 的分量有以下关系：

$$I_x \propto -\mathrm{e}\int \psi_i x \psi_j \mathrm{d}\tau$$

$$I_y \propto -\mathrm{e}\int \psi_i y \psi_j \mathrm{d}\tau$$

$$I_z \propto -\mathrm{e}\int \psi_i z \psi_j \mathrm{d}\tau$$

式中 $-\mathrm{e}$ 为电子的电荷。I_x，I_y 和 I_z 不为零值的条件决定电偶极跃迁的选律。从前面讨论明显地可见，对于处在波函数为 ψ_i 和 ψ_j 状态间的允许跃迁，必须其直积应是或是包含 Γ_x，Γ_y 或 Γ_z。现在应用这些方法去分析一个具有 C_{2v} 对称性的分子（如像 H_2S）在其 A_2 和 B_2 态之间的电子跃迁是不是允许的：

$\Gamma_i=A_2$，$\Gamma_x=B_1$，$\Gamma_j=B_2$：$A_2\otimes B_1\otimes B_2=A_1$，在 x 方向是允许的。

$\Gamma_i=A_2$，$\Gamma_y=B_2$，$\Gamma_j=B_2$：$A_2\otimes B_2\otimes B_2=A_2$，在 y 方向是禁阻的。

$\Gamma_i=A_2$，$\Gamma_z=A_1$，$\Gamma_j=B_2$：$A_2\otimes A_1\otimes B_2=B_1$，在 z 方向是禁阻的。

所以，$A_2 \longleftrightarrow B_2$ 跃迁在 x 方向是允许的，或者说是 x 极化的。对 C_{2v} 分子的全部允许跃迁的极化总结在图 6.5.1 中。

一个为人们熟知关于中心对称体系（它们具有对称中心）的选律是 Laporte 定则。对于这种体系其状态可分类为 g（偶）或为 u（奇）。Laporte 定则说明只有 g 态和 u 态间的跃迁才是允

许的，即两个 g 态间的跃迁和两个 u 态间的跃迁是禁阻的。结合前面的讨论，这个规则就很容易证明。

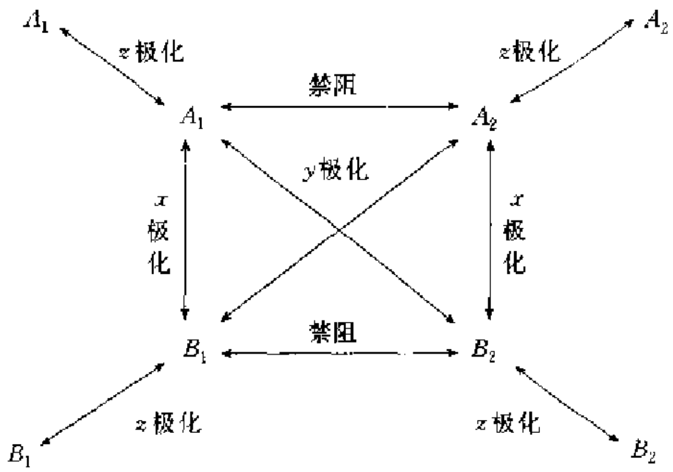


图 6.5.1　在 C_{2v}对称的分子中全部允许跃迁的极化作用

对于中心对称体系，由于偶极矩矢量的 3 个分量均为 u，对于 $g\longleftrightarrow g$ 跃迁，跃迁偶极矩的总体对称性是

$$g\otimes u\otimes g=u(\text{反对称})$$

所以这种跃迁是不允许的。

对于 $u\longleftrightarrow u$ 跃迁，可得

$$u\otimes u\otimes u=u(\text{反对称})$$

这种跃迁也同样是禁阻的。

对于 $u\longleftrightarrow g$ 跃迁，可得

$$u\otimes u\otimes g=g(\text{对称})$$

所以它是允许的。

在这一小节中说明：利用被积函数的对称性，可以确定非零积分，从而可推引出电子光谱的选律。

6.6　特征标表在分子谱项中的应用

在线性分子中处理成键作用时，我们对这些体系的分子轨道称为 σ 轨道或 π 轨道。现在我们得知 σ 和 π 实际上是 $C_{\infty v}$和 $D_{\infty h}$群的不可约表示。对于非线性分子不用 σ 和 π 的名称而改用分子所属对称群的不可约表示的符号。例如 H_2O 和 H_2S 等 C_{2v}群的分子，用 a_1，a_2，b_1 或 b_2 作为分子轨道的名称。注意，这里是以小写字母表示分子轨道，用大写字母表示整体的状态。这和前面原子结构中的用法相似，以 $s,p,d,\cdots$等小写字母代表轨道，以 $S,P,D,\cdots$等大写字母表示原子的状态。如果分子轨道有着某种不可约表示的对称性，则其状态或分子谱项符号也一样，都是起因于电子组态。本节着手处理这个问题。

当电子组态为全充满的状态，则它只有一种电子状态$^1\Gamma_{TS}$，其中 Γ_{TS}为全对称表示。当电子组态仅有一个电子在开壳层，即$(\Gamma_i)^1$，这时也只有一项$^2\Gamma_i$。当两个开壳层都有一个电子$(\Gamma_i)^1$

$(\Gamma_j)^1$ 时，轨道的名称是 $\Gamma_i \otimes \Gamma_j = \Gamma_{ij}$，其状态为 $^1\Gamma_{ij}$ 和 $^3\Gamma_{ij}$。

下面应用这个方法处理一个实例。乙烯分子具有 D_{2h} 对称性，其基态电子组态为：

$$(1a_g)^2(1b_{1u})^2(2a_g)^2(2b_{1u})^2(1b_{2u})^2(3a_g)^2(1b_{3g})^2(1b_{3u})^2(1b_{2g})^0$$

注意处在相同对称性的轨道的电子，例如在这组态中有 3 对处在 a_g 轨道，则以能级高低的次序编号，最低的为 $1a_g$，其次为 $2a_g$ 等。乙烯分子的基态为 ^1A_g。乙烯正离子的电子组态为…$(1b_{3u})^1$，电子状态是 $^2B_{3u}$。具有电子组态为…$(1b_{3u})^1(1b_{2g})^1$ 的激发态，其电子状态按照 $B_{3u} \otimes B_{2g} = B_{1u}$，当为 $^1B_{1u}$ 和 $^3B_{1u}$。

在组态中，如果有若干全充满的轨道和一个具有 2 个等价电子的开壳层，将会衍生出单态和三重态。为了确定这些状态的空间对称性，下列公式是很有用的。

$$n = 2: \chi(R, \text{单态}) = \left(\frac{1}{2}\right)[\chi^2(R) + \chi(R^2)] \tag{6.6.1}$$

$$\chi(R, \text{三重态}) = \left(\frac{1}{2}\right)[\chi^2(R) - \chi(R^2)] \tag{6.6.2}$$

在方程(6.6.1)和方程(6.6.2)中，$\chi^2(R)$ 是 $\chi(R)$ 的平方，而 $\chi(R^2)$ 是操作 R^2 的特征标。按群论，R^2 必须是该群的一个操作。

对一个具有 C_{3v} 对称性的分子，当有两个电子在 e 轨道上，即对组态 $(e)^2$，(注意 e 为二维，有 2 个轨道，将 e 全充满需要 4 个电子)可按表 6.6.1 推引出下列电子状态。

表 6.6.1 C_{3v} 群 $(e)^2$ 组态电子状态的推引

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
A_1	1	1	1	
A_2	1	1	−1	
E	2	−1	0	
R	E	C_3	σ_v	
R^2	E	C_3	E	
$\chi(R)$ 在 E 表示中	2	−1	0	
$\chi^2(R)$ 在 E 表示中	4	1	0	
$\chi(R^2)$ 在 E 表示中	2	−1	2	
$\chi(R,\text{单态})=\frac{1}{2}[\chi^2(R)+\chi(R^2)]$	3	0	1	$=^1E+^1A_1$
$\chi(R,\text{三重态})=\frac{1}{2}[\chi^2(R)-\chi(R^2)]$	1	1	−1	$=^3A_2$

按照 Hund 规则，在这已推出的 3 个电子状态中，能量最低的应为 $^3A_2$。所以，对于具有 C_{3v} 对称性的分子，组态中包含 e 轨道将导致下列电子状态：

$(e)^1$: ^2E；　　$(e)^2$: $^3A_2$(最低能量)，^1E，$^1A_1$；

$(e)^3$: ^2E；　　$(e)^4$: $^1A_1$。

注意 $(e)^1$ 和 $(e)^3$ 是相互共轭组态，有着相同的电子状态，它如同原子体系中的 p^1 和 p^5 组态。

下面考虑三维不可约表示，以具有 O_h 对称性分子的 T_{2g} 表示为例。对于 $(t_{2g})^1$ 和 $(t_{2g})^5$ 组态，其电子状态只有 $^2T_{2g}$。对于 $(t_{2g})^2$ 和 $(t_{2g})^4$，其电子状态有 $^3T_{1g}$(最低能量)、$^1T_{2g}$、^1E_g 和 $^1A_{1g}$。这些谱项的详细推导总结于表 6.6.2 中。对于 $(t_{2g})^6$ 为一闭壳层组态，它的状态只有 $^1A_{1g}$，这是一个具有全对称空间波函数的单重态。对于 t_{2g} 轨道剩下一个 $(t_{2g})^3$ 组态，将有二重态和四重

态，为了推引这些状态，需要用到下面公式：

$$n = 3: \chi(R,\text{二重态}) = \left(\frac{1}{3}\right)[\chi^3(R) - \chi(R^3)] \tag{6.6.3}$$

$$\chi(R,\text{四重态}) = \left(\frac{1}{6}\right)[\chi^3(R) - 3\chi(R)\chi(R^2) + 2\chi(R^3)] \tag{6.6.4}$$

在方程(6.6.3)和方程(6.6.4)中，$\chi(R^3)$是操作 R^3 的特征标，它当然也是该群的一个操作。应用这些方程，可以为$(t_{2g})^3$ 组态推出下列状态：${}^4A_{2g}$(能量最低)，${}^2T_{2g}$，${}^2T_{1g}$和${}^2E_g$，如表 6.6.2 所示。

表 6.6.2 由$(t_{2g})^2$和$(t_{2g})^3$组态推引电子状态

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_4^2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
A_{2g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	1	1	−1	
E_g	2	−1	0	0	2	2	0	−1	2	0	
T_{1g}	3	0	−1	1	−1	3	1	0	−1	−1	
T_{2g}	3	0	1	−1	−1	3	−1	0	−1	1	
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	
A_{2u}	1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	−1	1	
E_u	2	−1	0	0	2	−2	0	1	−2	0	
T_{1u}	3	0	−1	1	−1	−3	−1	0	1	1	
T_{2u}	3	0	1	−1	−1	−3	1	0	1	−1	
R	E	C_3	C_2	C_4	C_4^2	i	S_4	S_6	σ_h	σ_d	
R^2	E	C_3	E	C_4^2	E	E	C_4^2	C_3	E	E	
R^3	E	E	C_2	C_4	C_4^2	i	S_4	i	σ_h	σ_d	
T_{2g}中 $\chi(R)$	3	0	1	−1	−1	3	−1	0	−1	1	
T_{2g}中 $\chi(R^2)$	3	0	3	−1	3	3	−1	0	3	3	
T_{2g}中 $\chi(R^3)$	3	3	1	−1	−1	3	−1	3	−1	1	
由$(t_{2g})^2$ 推引											
$\chi(R$,单态$)$	6	0	2	0	2	6	0	0	2	2	$\equiv {}^1A_{1g}+{}^1E_g+{}^1T_{2g}$
$\chi(R$,三重态$)$	3	0	−1	1	−1	3	1	0	−1	−1	$\equiv {}^3T_{1g}$
由$(t_{2g})^3$ 推引											
$\chi(R$,二重态$)$	8	−1	0	0	0	8	0	−1	0	0	$\equiv {}^2E_g+{}^2T_{1g}+{}^2T_{2g}$
$\chi(R$,四重态$)$	1	1	−1	−1	1	1	−1	1	1	−1	$\equiv {}^4A_{2g}$

考虑到完整性，下面给出具有 4 个或 5 个等价电子的开壳层体系用到的公式：

$$n = 4: \chi(R,\text{单态}) = \left(\frac{1}{12}\right)[\chi^4(R) - 4\chi(R)\chi(R^3) + 3\chi^2(R^2)] \tag{6.6.5}$$

$$\chi(R,\text{三重态}) = \left(\frac{1}{8}\right)[\chi^4(R) - 2\chi^2(R)\chi(R^2) + 2\chi(R^4) - \chi^2(R^2)] \tag{6.6.6}$$

$$\chi(R,\text{五重态}) = \left(\frac{1}{24}\right)[\chi^4(R) - 6\chi^2(R)\chi(R^2) + 8\chi(R)\chi(R^3) - 6\chi(R^4) + 3\chi^2(R^2)] \tag{6.6.7}$$

$$n = 5: \chi(R,\text{二重态}) = \left(\frac{1}{24}\right)[\chi^5(R) - 2\chi^3(R)\chi(R^2) - 4\chi^2(R)\chi(R^3)]$$

$$+ 6\chi(R)\chi(R^4) + 3\chi(R)\chi^2(R^2) - 4\chi(R^2)\chi(R^3) \quad (6.6.8)$$

$$\chi(R,\text{四重态}) = \left(\frac{1}{30}\right)[\chi^5(R) - 5\chi^3(R)\chi(R^2) + 5\chi^2(R)\chi(R^3)$$

$$+ 5\chi(R^2)\chi(R^3) - 6\chi(R^5)] \quad (6.6.9)$$

$$\chi(R,\text{六重态}) = \left(\frac{1}{120}\right)[\chi^5(R) - 10\chi^3(R)\chi(R^2) + 20\chi^2(R)\chi(R^3)$$

$$- 30\chi(R)\chi(R^4) + 15\chi(R)\chi^2(R^2)$$

$$- 20\chi(R^2)\chi(R^3) + 24\chi(R^5)] \quad (6.6.10)$$

这些推导方法对于高对称性的分子，如像 $B_{12}H_{12}^{2-}$（I_h 对称性）很有用处。

在这一节的最后，将讨论方程(6.5.3)不适用的线性分子的实例。对于具有$(1\pi)^1(2\pi)^1$ 组态和 $C_{\infty v}$对称性的线性分子 XYZ，处理结果列于表 6.6.3 中。

表 6.6.3 $C_{\infty v}$群的特征标表及其应用

$C_{\infty v}$	E	$2C_\infty^\phi$	…	$\infty\sigma_v$	基
$\Sigma^+(\equiv A_1)$	1	1	…	1	z
$\Sigma^-(\equiv A_2)$	1	1	…	−1	R_z
$\Pi(\equiv E_1)$	2	$2\cos\phi$	…	0	(x,y); (R_x,R_y)
$\Delta(\equiv E_2)$	2	$2\cos2\phi$	…	0	
$\Phi(\equiv E_3)$	2	$2\cos3\phi$	…	0	
…	…	…	…	…	
$\Gamma(\Pi\otimes\Pi)$	4	$4\cos^2\phi=2+2\cos2\phi$	…	0	0

利用检查 $\chi(C_\infty^\phi)$的方法来分解 $\Gamma(\Pi\otimes\Pi)$，可看出 $\Gamma(\Pi\otimes\Pi)$必须包含一次 Δ，从 $\Gamma(\Pi\otimes\Pi)$消去 Δ，产生特征标(2, 2, …, 0)，它是简单地由 Σ^+ 和 Σ^- 加和而得。所以，从电子组态$(1\pi)^1(2\pi)^1$ 可以得到下列状态：$^3\Delta$，$^1\Delta$，$^3\Sigma^+$，$^1\Sigma^+$，$^3\Sigma^-$ 和$^1\Sigma^-$ 。

群论的一系列化学应用将于以后两章讨论。

参 考 文 献

[1] Cotton F A. *Chemical Applications of Group Theory*. 3rd ed. New York: Wiley, 1990

[2] Öhrn Y. *Elements of Molecular Symmetry*. New York: Wiley, 2000

[3] Kettle S F A. *Symmetry and Structure (Readable Group Theory for Chemists)*. 2nd ed. Chichster: Wiley, 1995

[4] Davidson G. *Group Theory for Chemists*. London: Macmillan, 1991

[5] Tsukerblat B S. *Group Theory in Chemistry and Spectroscopy: A Simple Guide to Advanced Usage*. London: Academic Press, 1994

[6] Ladd M F C. *Symmetry and Group Theory in Chemistry*. Chichester: Horwood, 1998

[7] Duffey G H. *Applied Group Theory: for Physicists and Chemists*. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1992

[8] Ladd M F C. *Symmetry in Molecules and Crystals*. Chichester: Horwood, 1989

[9] 高松，陈志达，黎乐民。分子对称性群，北京：北京大学出版社，1996

附录 6.1　常用点群的特征标表

1. 无轴群

C_1	E
A	1

C_s	E	σ_h			
A'	1	1	x, y, R_z	x^2, y^2, z^2, xy	$xz^2, yz^2, x(x^2-3y^2), y(3x^2-y^2)$
A''	1	-1	R_x, R_y	yz, xz	$z^3, xyz, z(x^2-y^2)$

C_i	E	i			
A_g	1	1	R_x, R_y, R_z	$x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$	
A_u	1	-1	x, y, z		全部立方函数

2. C_n 群

C_2	E	C_2			
A	1	1	z, R_z	x^2, y^2, z^2, xy	$z^3, xyz, z(x^2-y^2)$
B	1	-1	x, y, R_x, R_y	yz, xz	$xz^2, yz^2, x(x^2-3y^2), y(3x^2-y^2)$

C_3	E	C_3	C_3^2	$\varepsilon=\exp(2\pi i/3)$		
A	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2	$z^3, x(x^2-3y^2), y(3x^2-y^2)$
E	$\{1$	ε	$\varepsilon^*\}$	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(x^2-y^2, xy), (yz, xz)$	$(xz^2, yz^2), [xyz, z(x^2-y^2)]$
	$\{1$	ε^*	$\varepsilon\}$			

C_4	E	C_4	C_2	C_4^3			
A	1	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2	z^3
B	1	1	1	-1		x^2-y^2, xy	$xyz, z(x^2-y^2)$
E	$\{1$	i	-1	$-i\}$	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)	$(xz^2, yz^2), [x(x^2-3y^2), y(3x^2-y^2)]$
	$\{1$	$-i$	-1	$i\}$			

C_5	E	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4	$\varepsilon=\exp(2\pi i/5)$		
A	1	1	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2	z^3
E_1	$\{1$	ε	ε^2	ε^{2*}	$\varepsilon^*\}$	$(x, y), (R_x, R_y)$	(yz, xz)	(xz^2, yz^2)
	$\{1$	ε^*	ε^{2*}	ε^2	$\varepsilon\}$			
E_2	$\{1$	ε^2	ε^*	ε	$\varepsilon^{2*}\}$		(x^2-y^2, xy)	$[xyz, z(x^2-y^2)], [x(x^2-3y^2), y(3x^2-y^2)]$
	$\{1$	ε^{2*}	ε	ε^*	$\varepsilon^2\}$			

C_6	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5	$C_6=C_3\times C_2$		$\varepsilon=\exp(2\pi i/6)$
A	1	1	1	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2	z^3
B	1	-1	1	-1	1	-1			$x(x^2-3y^2), y(3x^2-y^2)$
E_1	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	$\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon^*\\-\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon\\-\varepsilon^*\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}\right\}$	(x, y), (R_x, R_y)	(xz, yz)	(xz^2, yz^2)
E_2	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	$\begin{matrix}-\varepsilon^*\\-\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon\\-\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}1\\1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon^*\\-\varepsilon\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}-\varepsilon\\-\varepsilon^*\end{matrix}\right\}$		(x^2-y^2, xy)	$[xyz, z(x^2-y^2)]$

C_7	E	C_7	C_7^2	C_7^3	C_7^4	C_7^5	C_7^6		$\varepsilon=\exp(2\pi i/7)$	
A	1	1	1	1	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2	z^3
E_1	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	$\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^2\\\varepsilon^{2*}\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^3\\\varepsilon^{3*}\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^{3*}\\\varepsilon^3\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^{2*}\\\varepsilon^2\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}\right\}$	(x, y), (R_x, R_y)	(xz, yz)	(xz^2, yz^2)
E_2	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	$\begin{matrix}\varepsilon^2\\\varepsilon^{2*}\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^{3*}\\\varepsilon^3\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^3\\\varepsilon^{3*}\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}\varepsilon^{2*}\\\varepsilon^2\end{matrix}\right\}$		(x^2-y^2, xy)	$[xyz, z(x^2-y^2)]$
E_3	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	$\begin{matrix}\varepsilon^3\\\varepsilon^{3*}\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^2\\\varepsilon^{2*}\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^{2*}\\\varepsilon^2\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}\varepsilon^{3*}\\\varepsilon^3\end{matrix}\right\}$			$[x(x^2-3y^2), y(3x^2-y^2)]$

C_8	E	C_8	C_4	C_2	C_4^3	C_8^3	C_8^5	C_8^7	$C_8=C_4\times C_2$	$\varepsilon=\exp(2\pi i/8)$	
A	1	1	1	1	1	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2	z^3
B	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1			
E_1	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	$\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}i\\-i\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-i\\i\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon^*\\-\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon\\-\varepsilon^*\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}\right\}$	(x, y), (R_x, R_y)	(xz, yz)	(xz^2, yz^2)
E_2	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	$\begin{matrix}i\\-i\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$	$\begin{matrix}1\\1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-i\\i\end{matrix}$	$\begin{matrix}i\\-i\end{matrix}$	$\begin{matrix}-i\\i\end{matrix}$		(x^2-y^2, xy)	$[xyz, z(x^2-y^2)]$
E_3	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	$\begin{matrix}-\varepsilon\\-\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}i\\-i\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-i\\i\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}-\varepsilon^*\\-\varepsilon\end{matrix}\right\}$			$[x(x^2-3y^2), y(3x^2-y^2)]$

3. C_{nv}群

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$			
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2	$z^3, z(x^2-y^2)$
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy	xyz
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz	$xz^2, x(x^2-3y^2)$
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz	$yz^2, y(3x^2-y^2)$

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$			
A_1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2	$z^3, x(x^2-3y^2)$
A_2	1	1	-1	R_z		$y(3x^2-y^2)$
E	2	-1	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	$(x^2-y^2, xy), (xz, yz)$	$(xz^2, yz^2), [xyz, z(x^2-y^2)]$

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$			
A_1	1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2	z^3
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z		
B_1	1	-1	1	1	-1		x^2-y^2	$z(x^2-y^2)$
B_2	1	-1	1	-1	1		xy	xyz
E	2	0	-2	0	0	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)	$(xz^2, yz^2), [x(x^2-3y^2), y(3x^2-y^2)]$

C_{5v}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5\sigma_v$			
A_1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2	z^3
A_2	1	1	1	-1	R_z		
E_1	2	2cos72°	2cos144°	0	$(x,y),(R_x,R_y)$	(xz,yz)	(xz^2,yz^2)
E_2	2	2cos144°	2cos72°	0		(x^2-y^2,xy)	$[xyz,z(x^2-y^2)],[x(x^2-3y^2),y(3x^2-y^2)]$

C_{6v}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$			
A_1	1	1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2	z^3
A_2	1	1	1	1	-1	-1	R_z		
B_1	1	-1	1	-1	1	-1			$x(x^2-3y^2)$
B_2	1	-1	1	-1	-1	1			$y(3x^2-y^2)$
E_1	2	1	-1	-2	0	0	$(x,y),(R_x,R_y)$	(xz,yz)	(xz^2,yz^2)
E_2	2	-1	-1	2	0	0		(x^2-y^2,xy)	$[xyz,z(x^2-y^2)]$

4. C_{nh}群

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h			
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2,y^2,z^2,xy	
B_g	1	-1	1	-1	R_x,R_y	xz,yz	
A_u	1	1	-1	-1	z		$z^3,xyz,z(x^2-y^2)$
B_u	1	-1	-1	1	x,y		$xz^2,yz^2,x(x^2-3y^2),y(3x^2-y^2)$

C_{3h}	E	C_3	C_3^2	σ_h	S_3	S_3^5		$\varepsilon=\exp(2\pi i/3)$	
A'	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2,z^2	$x(x^2-3y^2),y(3x^2-y^2)$
E'	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	$\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}1\\1\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}$	(x,y)	(x^2-y^2,xy)	(xz^2,yz^2)
A''	1	1	1	-1	-1	-1	z		z^3
E''	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	$\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon\\-\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon^*\\-\varepsilon\end{matrix}$	(R_x,R_y)	(xz,yz)	$[xyz,z(x^2-y^2)]$

C_{4h}	E	C_4	C_2	C_4^3	i	S_4^3	σ_h	S_4			
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2,z^2	
B_g	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		x^2-y^2,xy	
E_g	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	$\begin{matrix}i\\-i\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-i\\i\end{matrix}$	$\begin{matrix}1\\1\end{matrix}$	$\begin{matrix}i\\-i\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-i\\i\end{matrix}$	(R_x,R_y)	(xz,yz)	
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	z		z^3
B_u	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1			$xyz,z(x^2-y^2)$
E_u	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	$\begin{matrix}i\\-i\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-i\\i\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-i\\i\end{matrix}$	$\begin{matrix}1\\1\end{matrix}$	$\begin{matrix}i\\-i\end{matrix}$	(x,y)		$(xz^2,yz^2),[x(x^2-3y^2),y(3x^2-y^2)]$

C_{5h}	E	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4	σ_h	S_5	S_5^7	S_5^3	S_5^9	$\varepsilon=\exp(2\pi i/5)$		
A'	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2,z^2	
E'_1	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	$\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^2\\\varepsilon^{2*}\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^{2*}\\\varepsilon^2\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}1\\1\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^2\\\varepsilon^{2*}\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^{2*}\\\varepsilon^2\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}\right\}$	(x,y)		(xz^2,yz^2)
E'_2	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	$\begin{matrix}\varepsilon^2\\\varepsilon^{2*}\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^{2*}\\\varepsilon^2\end{matrix}$	$\begin{matrix}1\\1\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^2\\\varepsilon^{2*}\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}\varepsilon^{2*}\\\varepsilon^2\end{matrix}\right\}$		(x^2-y^2,xy)	$[x(x^2-3y^2),y(3x^2-y^2)]$
A''	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	z		z^3
E''_1	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	$\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^2\\\varepsilon^{2*}\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^{2*}\\\varepsilon^2\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon\\-\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon^2\\-\varepsilon^{2*}\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon^{2*}\\-\varepsilon^2\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}-\varepsilon^*\\-\varepsilon\end{matrix}\right\}$	(R_x,R_y)	(xz,yz)	
E''_2	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	$\begin{matrix}\varepsilon^2\\\varepsilon^{2*}\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^{2*}\\\varepsilon^2\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon^2\\-\varepsilon^{2*}\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon^*\\-\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}-\varepsilon^{2*}\\-\varepsilon^2\end{matrix}\right\}$			$[xyz,z(x^2-y^2)]$

C_{6h}	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5	i	S_3^5	S_6^5	σ_h	S_6	S_3	$\varepsilon=\exp(2\pi i/6)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2,z^2	
B_g	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1			
E_{1g}	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	$\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon^*\\-\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon\\-\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}1\\1\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon^*\\-\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}\right\}$	(R_x,R_y)	(xz,yz)	
E_{2g}	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	$\begin{matrix}-\varepsilon^*\\-\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon\\-\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}1\\1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon^*\\-\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon\\-\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}1\\1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon^*\\-\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon\\-\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}1\\1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon^*\\-\varepsilon\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}-\varepsilon\\-\varepsilon^*\end{matrix}\right\}$		(x^2-y^2,xy)	
A_u	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	z		z^3
B_u	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1			$x(x^2-3y^2),y(3x^2-y^2)$
E_{1u}	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	$\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon^*\\-\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon\\-\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon\\-\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}1\\1\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}-\varepsilon^*\\-\varepsilon\end{matrix}\right\}$	(x,y)		(xz^2,yz^2)
E_{2u}	$\begin{cases}1\\1\end{cases}$	$\begin{matrix}-\varepsilon^*\\-\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon\\-\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}1\\1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon^*\\-\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon\\-\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1\\-1\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^*\\\varepsilon\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}\varepsilon\\\varepsilon^*\end{matrix}\right\}$			$(xyz,z(x^2-y^2))$

5. D_n群

D_2	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$			
A	1	1	1	1		x^2,y^2,z^2	xyz
B_1	1	1	-1	-1	z,R_z	xy	$z^3,z(x^2-y^2)$
B_2	1	-1	1	-1	y,R_y	xz	$yz^2,y(3x^2-y^2)$
B_3	1	-1	-1	1	x,R_x	yz	$xz^2,x(x^2-3y^2)$

D_3	E	$2C_3$	$3C_2$	(x 轴和 C_2 一致)		
A_1	1	1	1		x^2,y^2,z^2	$x(x^2-3y^2)$
A_2	1	1	-1	z,R_z		$z^3,y(3x^2-y^2)$
E	2	-1	0	$(x,y),(R_x,R_y)$	$(x^2-y^2,xy),(xz,yz)$	$(xz^2,yz^2),[xyz,z(x^2-y^2)]$

D_4	E	$2C_4$	$C_2(=C_4^2)$	$2C'_2$	$2C''_2$	(x 轴和 C'_2 一致)		
A_1	1	1	1	1	1		x^2+y^2,z^2	
A_2	1	1	1	-1	-1	z,R_z		z^3
B_1	1	-1	1	1	-1		x^2-y^2	xyz
B_2	1	-1	1	-1	1		xy	$z(x^2-y^2)$
E	2	0	-2	0	0	$(x,y),(R_x,R_y)$	(xz,yz)	$(xz^2,yz^2),[x(x^2-3y^2),y(3x^2-y^2)]$

D_5	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	(x 轴和 C_2 一致)		
A_1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2	
A_2	1	1	1	−1	z, R_z		z^3
E_1	2	2cos72°	2cos144°	0	$(x,y),(R_x,R_y)$	(xz, yz)	(xz^2, yz^2)
E_2	2	2cos144°	2cos72°	0		(x^2-y^2, xy)	$[xyz, z(x^2-y^2)],[x(x^2-3y^2), y(3x^2-y^2)]$

D_6	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C'_2$	$3C''_2$	(x 轴和 C'_2 一致)		
A_1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2	
A_2	1	1	1	1	−1	−1	z, R_z		z^3
B_1	1	−1	1	−1	1	−1			$x(x^2-3y^2)$
B_2	1	−1	1	−1	−1	1			$y(3x^2-y^2)$
E_1	2	1	−1	−2	0	0	$(x,y),(R_x,R_y)$	(xz, yz)	(xz^2, yz^2)
E_2	2	−1	−1	2	0	0		(x^2-y^2, xy)	$[xyz, z(x^2-y^2)]$

6. D_{nd}群

D_{2d}	E	$2S_4$	C_2	$2C'_2$	$2\sigma_d$	(x 轴和 C'_2 一致)		
A_1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2	xyz
A_2	1	1	1	−1	−1	R_z		$z(x^2-y^2)$
B_1	1	−1	1	1	−1		x^2-y^2	
B_2	1	−1	1	−1	1	z	xy	z^3
E	2	0	−2	0	0	$(x,y),(R_x,R_y)$	(xz, yz)	$(xz^2, yz^2),[x(x^2-3y^2), y(3x^2-y^2)]$

D_{3d}	E	$2C_3$	$3C_2$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$	(x 轴和 C_2 一致)		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2	
A_{2g}	1	1	−1	1	1	−1	R_z		
E_g	2	−1	0	2	−1	0	(R_x,R_y)	$(x^2-y^2, xy);(xz, yz)$	
A_{1u}	1	1	1	−1	−1	−1			$x(x^2-3y^2)$
A_{2u}	1	1	−1	−1	−1	1	z		$y(3x^2-y^2), z^3$
E_u	2	−1	0	−2	1	0	(x,y)		$(xz^2, yz^2),[xyz, z(x^2-y^2)]$

D_{4d}	E	$2S_8$	$2C_4$	$2S_8^3$	C_2	$4C'_2$	$4\sigma_d$	(x 轴和 C'_2 一致)		
A_1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2	
A_2	1	1	1	1	1	−1	−1	R_z		
B_1	1	−1	1	−1	1	1	−1			
B_2	1	−1	1	−1	1	−1	1	z		z^3
E_1	2	$\sqrt{2}$	0	$-\sqrt{2}$	−2	0	0	(x,y)		(xz^2, yz^2)
E_2	2	0	−2	0	2	0	0		(x^2-y^2, xy)	$[xyz, z(x^2-y^2)]$
E_3	2	$-\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$	−2	0	0	(R_x,R_y)	(xz, yz)	$[x(x^2-3y^2), y(3x^2-y^2)]$

D_{5d}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	i	$2S_{10}^3$	$2S_{10}$	$5\sigma_d$	(x 轴和 C_2 一致)		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2	
A_{2g}	1	1	1	−1	1	1	1	−1	R_z		
E_{1g}	2	2cos72°	2cos144°	0	2	2cos72°	2cos144°	0	(R_x,R_y)	(xz, yz)	
E_{2g}	2	2cos144°	2cos72°	0	2	2cos144°	2cos72°	0		(x^2-y^2, xy)	
A_{1u}	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1			
A_{2u}	1	1	1	−1	−1	−1	−1	1	z		z^3
E_{1u}	2	2cos72°	2cos144°	0	−2	−2cos72°	−2cos144°	0	(x,y)		(xz^2, yz^2)
E_{2u}	2	2cos144°	2cos72°	0	−2	−2cos144°	−2cos72°	0			$[xyz, z(x^2-y^2)]$ $([x(x^2-3y^2), y(3x^2-y^2)])$

D_{6d}	E	$2S_{12}$	$2C_6$	$2S_4$	$2C_3$	$2S_{12}^5$	C_2	$6C'_2$	$6\sigma_d$	（x 轴和 C'_2 一致）		
A_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2,z^2	
A_2	1	1	1	1	1	1	1	−1	−1	R_z		
B_1	1	−1	1	−1	1	−1	1	1	−1			
B_2	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	z		z^3
E_1	2	$\sqrt{3}$	1	0	−1	$-\sqrt{3}$	−2	0	0	(x,y)		(xz^2,yz^2)
E_2	2	1	−1	−2	−1	1	2	0	0		(x^2-y^2,xy)	
E_3	2	0	−2	0	2	0	−2	0	0			$[x(x^2-3y^2),$ $y(3x^2-y^2)]$
E_4	2	−1	−1	2	−1	−1	2	0	0			$[xyz,z(x^2-y^2)]$
E_5	2	$-\sqrt{3}$	1	0	−1	$\sqrt{3}$	−2	0	0	(R_x,R_y)	(xz,yz)	

7. D_{nh}群

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$			
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2,y^2,z^2	
B_{1g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	−1	R_z	xy	
B_{2g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	R_y	xz	
B_{3g}	1	−1	−1	1	1	−1	−1	1	R_x	yz	
A_u	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1			xyz
B_{1u}	1	1	−1	−1	1	−1	1	1	z		$z^3,z(x^2-y^2)$
B_{2u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	y		$yz^2,y(3x^2-y^2)$
B_{3u}	1	−1	−1	1	−1	1	1	−1	x		$xz^2,x(x^2-3y^2)$

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	（x 轴和 C_2 一致）		
A'_1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2,z^2	$x(x^2-3y^2)$
A'_2	1	1	−1	1	1	−1	R_z		$y(3x^2-y^2)$
E'	2	−1	0	2	−1	0	(x,y)	(x^2-y^2,xy)	(xz^2,yz^2)
A''_1	1	1	1	−1	−1	−1			
A''_2	1	1	−1	−1	−1	1	z		z^3
E''	2	−1	0	−2	1	0	(R_x,R_y)	(xz,yz)	$[xyz,z(x^2-y^2)]$

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C'_2$	$2C''_2$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	x 轴和 C'_2 一致		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2,z^2	
A_{2g}	1	1	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1	R_z		
B_{1g}	1	−1	1	1	−1	1	−1	1	1	−1		x^2-y^2	
B_{2g}	1	−1	1	−1	1	1	−1	1	−1	1		xy	
E_g	2	0	−2	0	0	2	0	−2	0	0	(R_x,R_y)	(xz,yz)	
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1			
A_{2u}	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	z		z^3
B_{1u}	1	−1	1	1	−1	−1	1	−1	−1	1			xyz
B_{2u}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1			$z(x^2-y^2)$
E_u	2	0	−2	0	0	−2	0	2	0	0	(x,y)		$(xz^2,yz^2),[x(x^2-3y^2),y(3x^2-y^2)]$

D_{5h}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	σ_h	$2S_5$	$2S_5^3$	$5\sigma_v$	(x 轴和 C_2 一致)		
A'_1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2-y^2, z^2	
A'_2	1	1	1	−1	1	1	1	−1	R_z		
E'_1	2	2cos72°	2cos144°	0	2	2cos72°	2cos144°	0	x, y		(xz^2, yz^2)
E'_2	2	2cos144°	2cos72°	0	2	2cos144°	2cos72°	0		(x^2-y^2, xy)	$[x(x^2-3y^2), y(3x^2-y^2)]$
A''_1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1			
A''_2	1	1	1	−1	−1	−1	−1	1	z		z^3
E''_1	2	2cos72°	2cos144°	0	−2	−2cos72°	−2cos144°	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)	
E''_2	2	2cos144°	2cos72°	0	−2	−2cos144°	−2cos72°	0			$[xyz, z(x^2-y^2)]$

D_{6h}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C'_2$	$3C''_2$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$	(x 轴和 C_2 一致)		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2-y^2, z^2	
A_{2g}	1	1	1	1	−1	−1	1	1	1	1	−1	−1	R_z		
B_{1g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1			
B_{2g}	1	−1	1	−1	−1	1	1	−1	1	−1	−1	1			
E_{1g}	2	1	−1	−2	0	0	2	1	−1	−2	0	0	R_x, R_y	(xz, yz)	
E_{2g}	2	−1	−1	2	0	0	2	−1	−1	2	0	0		(x^2-y^2, xy)	
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1			
A_{2u}	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	z		z^3
B_{1u}	1	−1	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1			$x(x^2-3y^2)$
B_{2u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1	1	−1			$y(3x^2-y^2)$
E_{1u}	2	1	−1	−2	0	0	−2	−1	1	2	0	0	(x, y)		(xz^2, yz^2)
E_{2u}	2	−1	−1	2	0	0	−2	1	1	−2	0	0			$[xyz, z(x^2-y^2)]$

D_{8h}	E	$2C_8$	$2C_8^3$	$2C_4$	C_2	$4C'_2$	$4C''_2$	i	$2S_8^3$	$2S_8$	$2S_4$	σ_h	$4\sigma_v$	$4\sigma_d$	(x 轴和 C'_2 一致)		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2	
A_{2g}	1	1	1	1	1	−1	−1	1	1	1	1	1	−1	−1	R_z		
B_{1g}	1	−1	−1	1	1	1	−1	1	−1	−1	1	1	1	−1			
B_{2g}	1	−1	−1	1	1	−1	1	1	−1	−1	1	1	−1	1			
E_{1g}	2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	−2	0	0	2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	−2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)	
E_{2g}	2	0	0	−2	2	0	0	2	0	0	−2	2	0	0		(x^2-y^2, xy)	
E_{3g}	2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	−2	0	0	2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	−2	0	0			
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1			
A_{2u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	z		z^3
B_{1u}	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1	1	1	−1	−1	−1	1			
B_{2u}	1	−1	−1	1	1	−1	1	−1	1	1	−1	−1	1	−1			
E_{1u}	2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	−2	0	0	−2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	2	0	0	(x, y)		(xz^2, yz^2)
E_{2u}	2	0	0	−2	2	0	0	−2	0	0	2	−2	0	0			$[xyz, z(x^2-y^2)]$
E_{3u}	2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	−2	0	0	−2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	2	0	0			$[x(x^2-3y^2), y(3x^2-y^2)]$

8. S_n群

S_4	E	S_4	C_2	S_4^3			
A	1	1	1	1	R_z	x^2-y^2, z^2	$xyz, z(x^2-y^2)$
B	1	-1	1	-1	z	x^2-y^2, xy	z^3
E	$\{1$	i	-1	$-i\}$	$(x, y), (R_x, R_y)$	(xz, yz)	$(xz^2, yz^2), [x(x^2-3y^2), y(3x^2-y^2)]$
	$\{1$	$-i$	-1	$i\}$			

S_6	E	C_3	C_3^2	i	S_6^5	S_6	$S_6=C_3\times C_i$		$\varepsilon=\exp(2\pi i/3)$
A_g	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2	
E_g	$\{1$	ε	ε^*	1	ε	$\varepsilon^*\}$	(R_x, R_y)	$(x^2-y^2, xy), (xz, yz)$	
	$\{1$	ε^*	ε	1	ε^*	$\varepsilon\}$			
A_u	1	1	1	-1	-1	-1	z		$z^3, x(x^2-3y^2), y(3x^2-y^2)$
E_u	$\{1$	ε	ε^*	-1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*\}$	(x, y)		$(xz^2, yz^2), [xyz, z(x^2-y^2)]$
	$\{1$	ε^*	ε	-1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon\}$			

S_8	E	C_8	C_4	S_8^3	C_2	S_8^5	C_4^3	S_8^7		$\varepsilon=\exp(2\pi i/8)$	
A	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2	
B	1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	z		z^3
E_1	$\{1$	ε	i	$-\varepsilon^*$	-1	$-\varepsilon$	$-i$	$\varepsilon^*\}$	$(x, y), (R_x, R_y)$		(xz^2, yz^2)
	$\{1$	ε^*	$-i$	$-\varepsilon$	-1	$-\varepsilon^*$	i	$\varepsilon\}$			
E_2	$\{1$	i	-1	$-i$	1	i	-1	$-i\}$		(x^2-y^2, xy)	$[xyz, z(x^2-y^2)]$
	$\{1$	$-i$	-1	i	1	$-i$	-1	$i\}$			
E_3	$\{1$	$-\varepsilon^*$	$-i$	ε	-1	ε^*	i	$-\varepsilon\}$		(xz, yz)	$[x(x^2-3y^2), y(3x^2-y^2)]$
	$\{1$	$-\varepsilon$	i	ε^*	-1	ε	$-i$	$-\varepsilon^*\}$			

9. 线性分子的点群

$C_{\infty v}$	E	$2C_\infty^\phi$	$\cdots$	$\infty\sigma_v$	$C_{\infty v}=C_\infty\times C_s$		
$A_1\equiv\Sigma^+$	1	1	$\cdots$	1	z	x^2+y^2, z^2	z^3
$A_2\equiv\Sigma^-$	1	1	$\cdots$	-1	R_z		
$E_1\equiv\Pi$	2	$2\cos\phi$	$\cdots$	0	$(x, y); (R_x, R_y)$	(xz, yz)	(xz^2, yz^2)
$E_2\equiv\Delta$	2	$2\cos2\phi$	$\cdots$	0		(x^2-y^2, xy)	$[xyz, z(x^2-y^2)]$
$E_3\equiv\Phi$	2	$2\cos3\phi$	$\cdots$	0			$[x(x^2-3y^2), y(3x^2-y^2)]$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$			

$D_{\infty h}$	E	$2C_\infty^\phi$	$\cdots$	$\infty\sigma_v$	i	$2S_\infty^\phi$	$\cdots$	∞C_2	$D_{\infty h}=D_\infty\times C_i$		
$A_{1g}\equiv\Sigma_g^+$	1	1	$\cdots$	1	1	1	$\cdots$	1		x^2+y^2, z^2	
$A_{2g}\equiv\Sigma_g^-$	1	1	$\cdots$	-1	1	1	$\cdots$	-1	R_z		
$E_{1g}\equiv\Pi_g$	2	$2\cos\phi$	$\cdots$	0	2	$-2\cos\phi$	$\cdots$	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)	
$E_{2g}\equiv\Delta_g$	2	$2\cos2\phi$	$\cdots$	0	2	$2\cos2\phi$	$\cdots$	0		(x^2-y^2, xy)	
$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$			
$A_{1u}\equiv\Sigma_u^+$	1	1	$\cdots$	1	-1	-1	$\cdots$	-1	z		z^3
$A_{2u}\equiv\Sigma_u^-$	1	1	$\cdots$	-1	-1	-1	$\cdots$	1			
$E_{1u}\equiv\Pi_u$	2	$2\cos\phi$	$\cdots$	0	-2	$2\cos\phi$	$\cdots$	0	(x, y)		(xz^2, yz^2)
$E_{2u}\equiv\Delta_u$	2	$2\cos2\phi$	$\cdots$	0	-2	$-2\cos2\phi$	$\cdots$	0			$[xyz, z(x^2-y^2)]$
$E_{3u}\equiv\Phi_u$	2	$2\cos3\phi$	$\cdots$	0	-2	$2\cos3\phi$	$\cdots$	0			$[x(x^2-3y^2), y(3x^2-y^2)]$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$			

10. 高对称群

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$			
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$	xyz
A_2	1	1	1	-1	-1			
E	2	-1	2	0	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$	
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)		$[x(z^2-y^2), y(z^2-x^2), z(x^2-y^2)]$
T_2	3	0	-1	-1	1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)	(x^3, y^3, z^3)

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$			
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$	
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1			
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$	
T_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(R_x, R_y, R_z)		
T_{2g}	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1		(xz, yz, xy)	
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1			
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1			xyz
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0			
T_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(x, y, z)		(x^3, y^3, z^3)
T_{2u}	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1			$[x(z^2-y^2), y(z^2-x^2), z(x^2-y^2)]$

I_h	E	$12C_5$	$12C_5^2$	$20C_3$	$15C_2$	i	$12S_{10}$	$12S_{10}^3$	$20S_6$	15σ			
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$	
T_{1g}	3	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	0	-1	3	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	0	-1	(R_x, R_y, R_z)		
T_{2g}	3	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	0	-1	3	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	0	-1			
G_g	4	-1	-1	1	0	4	1	-1	1	0			
H_g	5	0	0	-1	1	5	0	0	-1	1		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2, xy, yz, zx)$	
A_u	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1			
T_{1u}	3	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	0	-1	-3	$-\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	$-\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	0	1	(x, y, z)		
T_{2u}	3	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	0	-1	-3	$-\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	$-\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	0	1			(x^3, y^3, z^3)
G_u	4	-1	-1	1	0	-4	1	1	-1	0			$[x(z^2-y^2), y(z^2-x^2), z(x^2-y^2), xyz]$
H_u	5	0	0	-1	1	-5	0	0	1	-1			

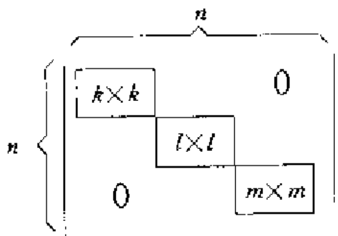
第七章　群论在分子结构中的一些应用

7.1　分子轨道理论

在第三章中已涉及这个内容。当利用分子轨道理论处理分子的成键作用时，需要求解以下的久期行列式：

$$
\begin{vmatrix}
H_{11}-ES_{11} & H_{12}-ES_{12} & \cdots\cdots & H_{1n}-ES_{1n} \\
H_{21}-ES_{21} & H_{22}-ES_{22} & \cdots\cdots & H_{2n}-ES_{2n} \\
\cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots \\
H_{n1}-ES_{n1} & H_{n2}-ES_{n2} & \cdots\cdots & H_{nn}-ES_{nn}
\end{vmatrix} = 0 \qquad (7.1.1)
$$

以及和它相关的久期方程。在方程(7.1.1)中，$H_{ij}(\int \phi_i \hat{H} \phi_j d\tau)$及$S_{ij}(\int \phi_i \phi_j d\tau)$分别是相互作用能及重叠积分。如果久期行列式能对角方块因子化，方程(7.1.1)的求解就变得容易。例如：



$$= |k\times k| \times |l\times l| \times |m\times m| = 0$$

即求解几个较小的行列式$(k\times k)$；$(l\times l)$；$(m\times m)$以代替求解一个大的行列式$(n\times n)$。利用体系的对称性的有利条件，正好可按群论解决这个问题。在本节中将用几个典型的分子体系说明久期行列式的约化。

7.1.1　$AH_n(n=2\sim6)$分子

为了形成AH_n分子的分子轨道，需要将H原子中的原子轨道组合起来，并和中心A原子的轨道相匹配。用群论方法可系统简明地推引出合适的原子轨道的线性组合。

先以H_2O作为第一个例子，分子采用的坐标系示于图7.1.1中。

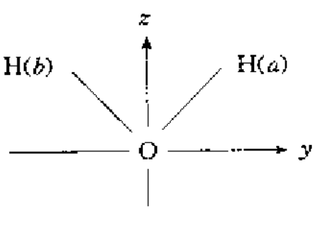


图7.1.1　H_2O分子坐标系
（按习惯z轴选在C_2轴上，x轴和分子平面垂直）

假定O原子的$2s$和$2p$轨道和H原子的$1s$轨道发生成键作用，这时所需解的行列式的维数为6×6。先着手确定参加的原子轨道的对称性。从H_2O分子具有的C_{2v}群的特征标表可以看出，O原子的$2p_x$，$2p_y$和$2p_z$轨道分别具有B_1，B_2和A_1的对称性，$2s$轨道是全对称的，也具有A_1对称性。为了确定由H原子的$1s$轨道组合产生的表示的特征标，可用一个简单的规则：**一个操作的特征标等于不被该操作移动的矢量的数目**。对2个按图7.1.1排布

的 H 原子 1s 轨道按对称操作进行判别，可得：

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	
Γ_H	2	0	0	2	$=A_1+B_2$

换句话说，两个 1s 轨道将形成两个线性组合，1 个具有 A_1 对称性，另一个具有 B_2 对称性。从这两个线性组合出发，需要用投影算符以进一步推出轨道组合的系数。

投影算符的定义为：

$$P^i = \sum_{j=1}^{h} \chi^i(R_j)R_j \tag{7.1.2}$$

式中 P^i 为 Γ_i 表示的投影算符，$\chi^i(R_j)$ 为对于对称操作 R_j 的 Γ_i 表示的特征标，而加和是对全部对称操作进行。

为了推引具有 A_1 对称性的 H 原子 1s 轨道的线性组合，将 P^{A_1} 用到 H(a)的 1s 轨道（标为 $1s_a$）。将 C_{2v} 群中每个对称操作作用于 $1s_a$ 上的结果如下：

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
$1s_a$	$1s_a$	$1s_b$	$1s_b$	$1s_a$

将 P^{A_1} 用于 $1s_a$ 得：

$$\begin{aligned} P^{A_1}(1s_a) &= [1\cdot \boldsymbol{E} + 1\cdot \boldsymbol{C}_2 + 1\cdot \boldsymbol{\sigma}_v(xz) + 1\cdot \boldsymbol{\sigma}_v(yz)](1s_a) \\ &= 2(1s_a) + 2(1s_b) \\ &\Rightarrow (2)^{-\frac{1}{2}}[1s_a + 1s_b] \quad \text{（归一化以后）} \end{aligned} \tag{7.1.3}$$

为了获得具有 B_2 对称性的组合

$$\begin{aligned} P^{B_2}(1s_a) &= [1\cdot \boldsymbol{E} + (-1)\boldsymbol{C}_2 + (-1)\boldsymbol{\sigma}_v(xz) + 1\boldsymbol{\sigma}_v(yz)](1s_a) \\ &= 2(1s_a) - 2(1s_b) \\ &\Rightarrow (2)^{-\frac{1}{2}}[1s_a - 1s_b] \quad \text{（归一化以后）} \end{aligned} \tag{7.1.4}$$

表 7.1.1 归纳出在 H_2O 中所形成的分子轨道的方法。从这些结果可看出，原来的 6×6 的久期行列式可简化为 3 个较小行列式：1 个为 3×3，具有 A_1 对称性函数，1 个为 2×2 具有 B_2 对称性，1 个为 1×1 具有 B_1 对称性。分子的能级图概况示于图 7.1.2 中。

表 7.1.1　在 H_2O 中分子轨道的形成概况

对称性	O 原子的轨道	H 原子的轨道	分子轨道
A_1	$2s$ $2p_z$	$(2)^{-\frac{1}{2}}(1s_a+1s_b)$	$1a_1, 2a_1, 3a_1$
B_1	$2p_x$	—	$1b_1$
B_2	$2p_y$	$(2)^{-\frac{1}{2}}(1s_a-1s_b)$	$1b_2, 2b_2$

由图可见，有两个成键轨道（$1a_1$ 和 $1b_2$），两个实际上是非键轨道（$2a_1$ 和 $1b_1$）。这 4 个轨道均填满电子，其基态的电子组态为：

$$(1a_1)^2(1b_2)^2(2a_1)^2(1b_1)^2(2b_2)^0(3a_1)^0$$

它的电子状态为$^1A_1$。这个成键图说明H_2O有两个σ键，两个充满电子的非键轨道。这一结果和人们已熟识的价键描述定性地相符。

附带地提及，根据图 7.1.2，可得出能级最低的激发态的电子组态为：

$$(1a_1)^2(1b_2)^2(2a_1)^2(1b_1)^1(2b_2)^1(3a_1)^0$$

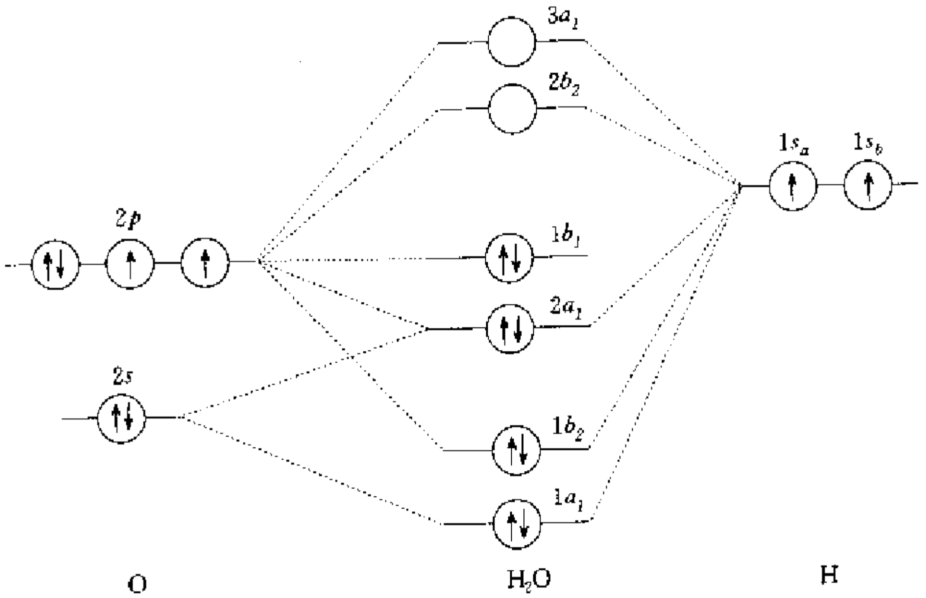


图 7.1.2 H_2O分子能级图概况

体系的状态为$^3A_2$和$^1A_2$。由此，可容易地说明，对具有C_{2v}对称性的分子，$A_1 \to A_2$的电子跃迁是不允许的。换言之，$^1A_1 \to {}^1A_2$是自旋允许而对称性禁阻的，而$^1A_1 \to {}^3A_2$则自旋和对称性都是禁阻的。

下面讨论较为复杂的体系，具有D_{3h}对称性的BH_3分子。BH_3是不稳定的物种，它能自发地二聚化而成为二硼烷B_2H_6。BH_3的坐标系示于图 7.1.3 中。

从D_{3h}的特征标表(附录 6.1)立即可以看出 B 原子的 2s 和$2p_z$轨道分别具有A_1'和A_2''对称性，而$2p_x$和$2p_y$轨道则形成E'组。为了决定 H 原子 1s 轨道的对称性，需要列出下表：

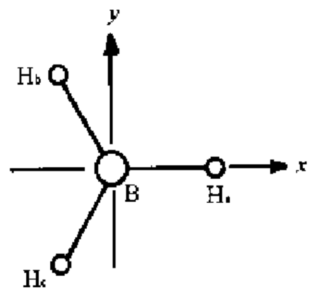


图 7.1.3 BH_3(D_{3h}对称性)的坐标系

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	
Γ_H	3	0	1	3	0	1	$\equiv A_1'+E'$

所以 H 原子 1s 轨道的 3 个线性组合中，1 个为A_1'对称性，其余两个形成E'组。为了获得明确的函数，需要列出下列对称操作的结果：

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
$1s_a$	$1s_a$	$1s_b, 1s_c$	$1s_a, 1s_b, 1s_c$	$1s_a$	$1s_b, 1s_c$	$1s_a, 1s_b, 1s_c$

由投影算符可得不同对称性的线性组合如下：

$$P^{A_1'}(1s_a)=1(1s_a)+1(1s_b+1s_c)+1(1s_a+1s_b+1s_c)$$
$$+1(1s_a)+1(1s_b+1s_c)+1(1s_a+1s_b+1s_c)$$
$$=4(1s_a+1s_b+1s_c)$$
$$\Rightarrow(3)^{-\frac{1}{2}}(1s_a+1s_b+1s_c)\quad（归一化以后）\quad(7.1.5)$$
$$P^{E'}(1s_a)=2(1s_a)-1(1s_b+1s_c)+2(1s_a)-1(1s_b+1s_c)$$
$$=4(1s_a)-2(1s_b+1s_c)$$
$$\Rightarrow(6)^{-\frac{1}{2}}[2(1s_a)-1s_b-1s_c]\quad（归一化以后）\quad(7.1.6)$$

此外，还需要一个更复杂的组合使 E' 组完成。不难推导，当把 $P^{E'}$ 操作到 $1s_b$ 和 $1s_c$ 上，可得到下列结果：

$$P^{E'}(1s_b)=(6)^{-\frac{1}{2}}[2(1s_b)-1s_a-1s_c]\quad(7.1.7)$$
$$P^{E'}(1s_c)=(6)^{-\frac{1}{2}}[2(1s_c)-1s_a-1s_b]\quad(7.1.8)$$

由于一个 E' 组中的两个组合必须是**线性独立的**，(7.1.7)式和(7.1.8)式的加和可产生方程(7.1.6)(除了归一化因子以外)。利用(7.1.7)式和(7.1.8)式之差，可得另一个线性组合：

$$[2(1s_b)-1s_a-1s_c]-[2(1s_c)-1s_a-1s_b]=3[1s_b-1s_c]$$
$$\Rightarrow(2)^{-\frac{1}{2}}(1s_b-1s_c)\quad（归一化以后）\quad(7.1.9)$$

很明显，有不同的方法去选择 E' 组的组合。下面选用由(7.1.6)式和(7.1.9)式所给的函数，因为这些函数分别和 B 原子的 $2p_x$ 和 $2p_y$ 轨道叠加，如图 7.1.4 所示。

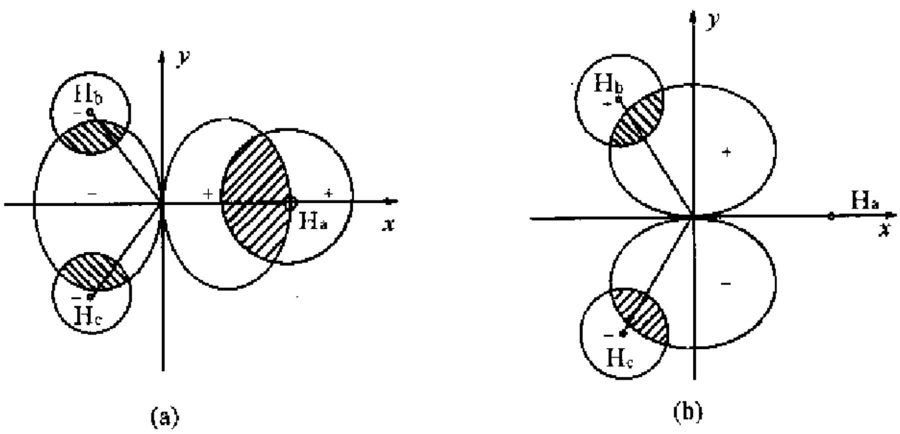


图 7.1.4 (a) B 原子 $2p_x$ 轨道与$(6)^{-\frac{1}{2}}[2(1s_a)-1s_b-1s_c]$线性组合之间的叠加；

(b) B 原子 $2p_y$ 轨道与$(2)^{-\frac{1}{2}}[(1s_b-1s_c]$线性组合之间的叠加

(注意：按对称性，在(a)中的叠加等于(b)中的叠加)

表 7.1.2 归纳出在 BH_3 中的分子轨道是怎样形成的。从这些结果可以看出，原来 7×7 的久期行列式(B 原子和 H 原子总共有 7 个价层原子轨道)方块因子化为 3 个 2×2 和 1 个 1×1 行列式。1×1 具有 A_2 对称性，1 个 2×2 具有 A_1' 对称性，而其余两个 2×2 形成 E' 组。

表 7.1.2 BH_3 中分子轨道形成概况

对称性	B原子的轨道	H原子的轨道	分子轨道
A_1'	$2s$	$(2)^{-\frac{1}{2}}(1s_a+1s_b+1s_c)$	$1a_1', 2a_1'$
E'	$\begin{cases}2p_x\\2p_y\end{cases}$	$\begin{cases}(6)^{-\frac{1}{2}}[2(1s_a)-1s_b-1s_c]\\(2)^{-\frac{1}{2}}[1s_b-1s_c]\end{cases}$	$1e', 2e'$
A_2''	$2p_z$	—	$1a_2''$

注意，两个 E' 组的 2×2 行列式有着相同的根，即只要解两个行列式中的一个即可。对 BH_3 的能级图示于图 7.1.5 中。按照这张能级图，BH_3 的基态电子组态为 $(1a_1')^2(1e')^4$。基态电子状态为 $^1A'_1$。

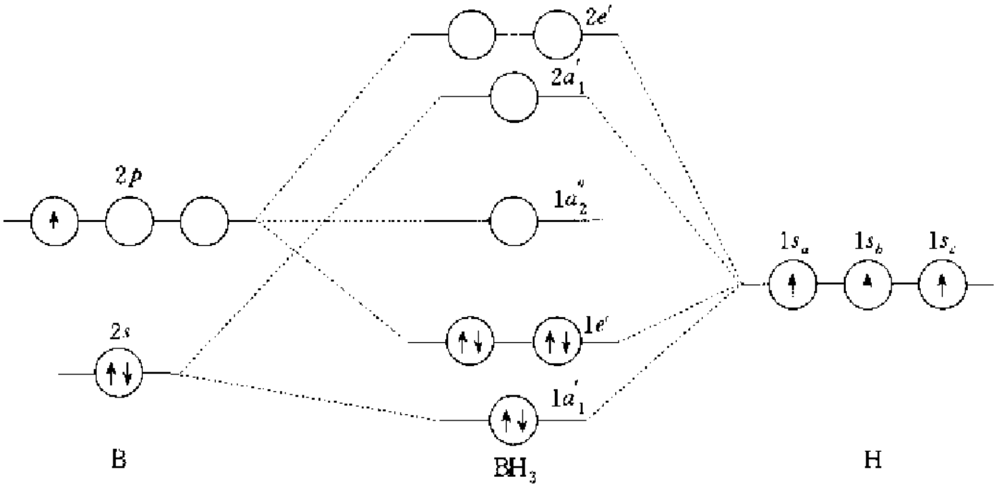


图 7.1.5 BH_3 分子的能级图

下面讨论具有高对称性的 CH_4 分子，它属于 T_d 点群。图 7.1.6 示出 CH_4 分子的坐标系。

CH_4 分子有 8 个价原子轨道：C 原子的 $2s$ 和 $2p$ 轨道以及 H 原子的 $1s$ 轨道。关于 C 的轨道，$2s$ 具有 A_1 对称性，而 3 个 $2p$ 轨道为一 T_2 组。由 H 原子 $1s$ 轨道组成的不可约表示可以容易地得到下列特征标：

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
Γ_H	4	1	0	0	2	$=A_1+T_2$

所以 4 个 H 原子 $1s$ 轨道形成一个具有 A_1 对称性的线性组合，而其余 3 组形成 T_2 组。为了获得这些组合，可利用下列对称操作的结果：

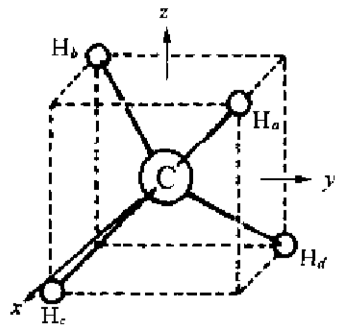


图 7.1.6 CH_4 分子的坐标系

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
$1s_a$	$1s_a$	$2(1s_a), 2(1s_b)$	$1s_b, 1s_c$	$2(1s_b), 2(1s_c)$	$3(1s_a), 1s_b$
		$2(1s_c), 2(1s_d)$	$1s_d$	$2(1s_d)$	$1s_c, 1s_d$

按上述关系用投影算符，线性组合可获得如下：

$$P^{A_1}(1s_a) = 1(1s_a) + 1[2(1s_a) + 2(1s_b) + 2(1s_c) + 2(1s_d)] + 1[1s_b + 1s_c + 1s_d]$$
$$+ 1[2(1s_b) + 2(1s_c) + 2(1s_d)] + 1[3(1s_a) + 1s_b + 1s_c + 1s_d]$$
$$\Rightarrow \frac{1}{2}(1s_a + 1s_b + 1s_c + 1s_d) \quad \text{(归一化以后)} \tag{7.1.10}$$

$$P^{T_2}(1s_a) = 3(1s_a) - 1(1s_b + 1s_c + 1s_d) - 1[2(1s_b) + 2(1s_c) + 2(1s_d)]$$
$$+ 1[3(1s_a) + 1s_b + 1s_c + 1s_d]$$
$$\Rightarrow 6(1s_a) - 2(1s_b) - 2(1s_c) - 2(1s_d) \quad \text{(归一化以后)} \tag{7.1.11}$$

相似地，当将 P^{T_2} 分别应用于 $1s_b$，$1s_c$ 和 $1s_d$，可得：

$$P^{T_2}(1s_b) = 6(1s_b) - 2(1s_a) - 2(1s_c) - 2(1s_d) \tag{7.1.12}$$
$$P^{T_2}(1s_c) = 6(1s_c) - 2(1s_a) - 2(1s_b) - 2(1s_d) \tag{7.1.13}$$
$$P^{T_2}(1s_d) = 6(1s_d) - 2(1s_a) - 2(1s_b) - 2(1s_c) \tag{7.1.14}$$

为了获得 T_2 组的 3 个线性组合，将方程(7.1.11)到(7.1.14)按下列方式组合：

方程(7.1.11) + (7.1.12)：$4(1s_a) + 4(1s_b) - 4(1s_c) - 4(1s_d)$
$$= \frac{1}{2}(1s_a + 1s_b - 1s_c - 1s_d) \tag{7.1.15}$$

方程(7.1.11) + (7.1.13)：$\frac{1}{2}(1s_a - 1s_b + 1s_c - 1s_d)$ (7.1.16)

方程(7.1.11) + (7.1.14)：$\frac{1}{2}(1s_a - 1s_b - 1s_c + 1s_d)$ (7.1.17)

由方程(7.1.11)到(7.1.14)组合得到具有 T_2 对称性的三种组合可以有许多途径，这里选择的一种是由方程(7.1.15)到(7.1.17)分别作为和 C 原子的 $2p_z$，$2p_x$ 和 $2p_y$ 轨道有效地叠加的函数，如图 7.1.17 所示。

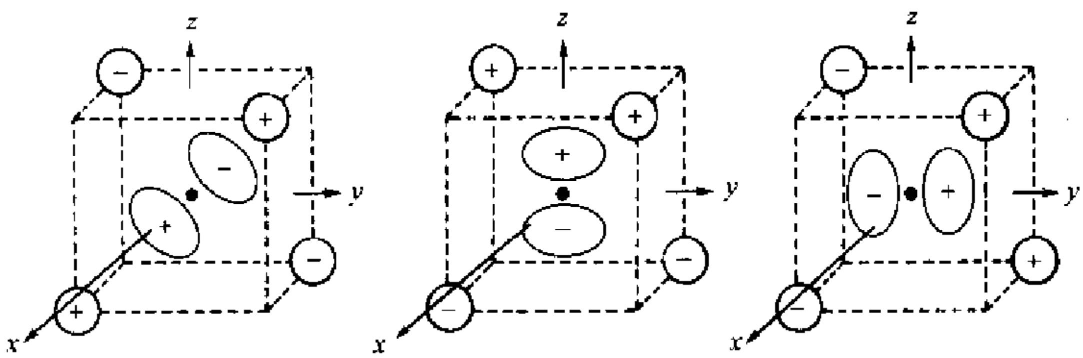


图 7.1.7 在 CH_4 分子中，C 原子的 $2p_x$，$2p_y$ 和 $2p_z$ 轨道与 H 原子的 1s 轨道组合之间的叠加

表 7.1.3 归纳出在 CH_4 分子中分子轨道的形成。这个分子原来的久期方程为 8×8，约化为 4 个 2×2，其中 1 个具有 A_1 对称性，而其他 3 个形成 T_2 组。换言之，只要解 A_1 的 2×2 行列式以及 3 个形成 T_2 组的行列式中的一个即可。利用对称性可得形成 T_2 组的 3 个行列式应具有相同的根。CH_4 分子轨道能级图示于图 7.1.8 中。

表 7.1.3　在 CH_4 中分子轨道的形成

对称性	C 的轨道	H 的轨道	分子轨道
A_1	$2s$	$\frac{1}{2}(1s_a+1s_b+1s_c+1s_d)$	$1a_1, 2a_1$
T_2	$2p_x$	$\frac{1}{2}(1s_a-1s_b+1s_c-1s_d)$	$1t_2, 2t_2$
	$2p_y$	$\frac{1}{2}(1s_a-1s_b-1s_c+1s_d)$	
	$2p_z$	$\frac{1}{2}(1s_a+1s_b-1s_c-1s_d)$	

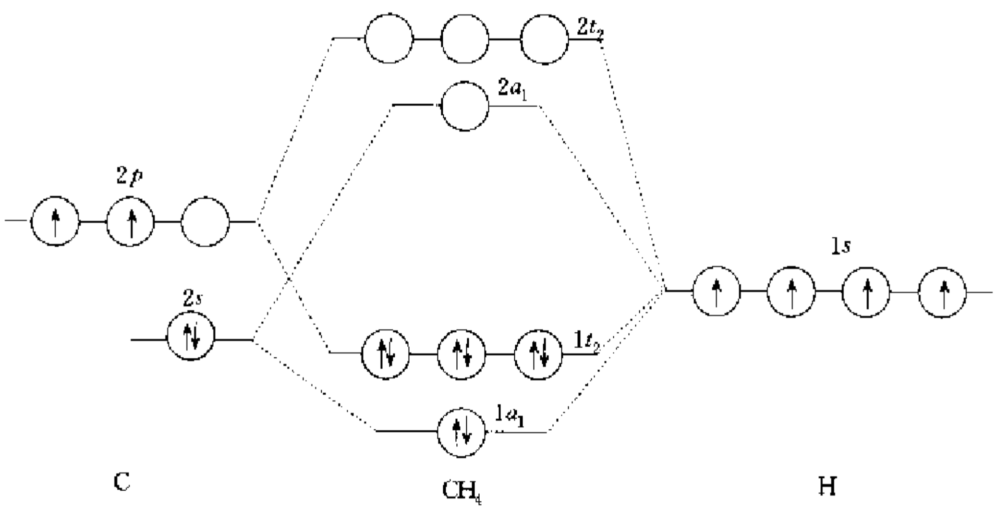


图 7.1.8　CH_4 分子轨道能级图

按图 7.1.8，CH_4 的基态电子组态为 $(1a_1)^2(1t_2)^6$，而基态状态为 $^1A_1$。

迄今为止，已利用 H_2O，BH_3 和 CH_4 作为实例阐明如何去建立原子轨道的线性组合的方法。在这些例子中，所有的配位原子的轨道彼此都是相同的。对于配位原子具有不等同位置的分子，则可以首先按等同位置的原子轨道进行线性组合，然后将具有相同对称性的组合再进一步组合。下面以具有三方双锥结构的假想的 AH_5（D_{3h}对称性）分子为例。图 7.1.9 示出一个适合于这个分子的坐标系。很显然，这个分有两套 H 原子：赤道上的氢原子 H_c，H_d 和 H_e 与 A 原子相距较近，而轴上的 H_a 和 H_b 与 A 原子相距较远。

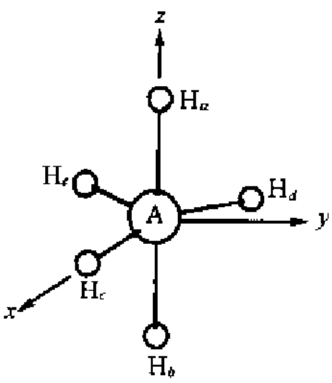


图 7.1.9　对于假想的具有三方双锥结构（D_{3h}对称性）的 AH_5 分子坐标系

当将 H_a 和 H_b 的 $1s$ 轨道进行线性组合，两个（未归一化的）组合为：

$$1s_a + 1s_b (A_1' \text{ 对称性})$$

$$1s_a - 1s_b (A_2'' \text{ 对称性})。$$

另一方面，3 个赤道上的 H 原子的 $1s$ 轨道的组合为：

$$1s_c + 1s_d + 1s_e (A_1' \text{ 对称性})$$

$$2(1s_c) - 1s_d - 1s_e \text{ 和 } 1s_d - 1s_e (E' \text{ 对称性})$$

若假定中心 A 原子利用 ns 和 np 轨道成键，则可容易地将结果列于表 7.1.4 中。

表 7.1.4　在 AH_5(D_{3h}对称性)中分子轨道的形成

对称性	A 的轨道	H 的轨道	分子轨道
A_1'	ns	$(2)^{-\frac{1}{2}}(1s_a+1s_b)$ $(3)^{-\frac{1}{2}}(1s_c+1s_d+1s_e)$	$1a_1', 2a_1', 3a_1'$
E'	np_x np_y	$(6)^{-\frac{1}{2}}[2(1s_c)-1s_d-1s_e)]$ $(2)^{-\frac{1}{2}}(1s_d-1s_e)$	$1e', 2e'$
A_2''	np_z	$(2)^{-\frac{1}{2}}(1s_a-1s_b)$	$1a_2'', 2a_2''$

在本节最后，将讨论高对称的具有 O_h 点群的八面体分子 AX_6。分子的坐标系示于图 7.1.10中。如果假定中心 A 原子提供 ns,np 和 nd 轨道成键，其久期行列式的维数有 15×15。为了获得 6 个 $1s$ 轨道的线性组合，先推出它的特征标如下：

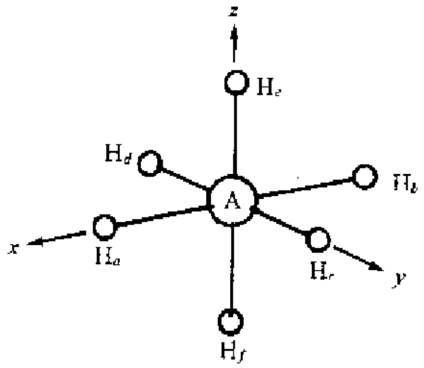


图 7.1.10　具有 O_h 对称性的 AX_6 八面体分子的坐标系

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2=C_4^2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	
Γ_H	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2	$\equiv A_{1g}+E_g+T_{1u}$

为了得到明确的组合，利用下列对称操作，其结果为：

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2=C_4^2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
$1s_a$	$1s_a$	$2(1s_c),2(1s_d)$	$2(1s_b)$	$2(1s_a)$	$1s_a$	$1s_b$	$2(1s_b)$	$2(1s_c),2(1s_d)$	$2(1s_a)$	$2(1s_a)$
		$2(1s_e),2(1s_f)$	$1s_c,1s_d$	$1s_c,1s_d$	$2(1s_b)$		$1s_c,1s_d$	$2(1s_e),2(1s_f)$	$1s_b$	$1s_c,1s_d$
			$1s_e,1s_f$	$1s_e,1s_f$			$1s_e,1s_f$			$1s_e,1s_f$

由此直接推得的结果列于表 7.1.5 中。由此可见，15×15 的久期行列式因子分解为 3 个形成 T_2 组的 1×1 行列式，1 个具有 A_{1g}对称性的 2×2 行列式，2 个形成 E_g 组的 2×2 行列式以及 3 个形成 T_{1u}组的 2×2 行列式。换言之，只需要解出 1 个 1×1 和 3 个 2×2 久期行列式，就可以为这个高对称分子获得 15 个分子轨道的能量。这个例子也说明群论对解出大的久期行列式有极大的简化。

表 7.1.5　AH_6(O_h 对称性)中分子轨道的形成

对称性	A 的轨道	H 的轨道	分子轨道
A_1	ns	$(6)^{-\frac{1}{2}}(1s_a+1s_b+1s_c+1s_d+1s_e+1s_f)$	$1a_1$, $2a_1$
E_g	nd_{z^2}	$(12)^{-\frac{1}{2}}[2(1s_e)+2(1s_f)-1s_a-1s_b-1s_c-1s_d]$	$1e_g$, $2e_g$
	$nd_{x^2-y^2}$	$\frac{1}{2}(1s_a+1s_b-1s_c-1s_d)$	
T_{2g}	nd_{xy}	—	$1t_{2g}$
	nd_{xz}	—	
	nd_{yz}	—	
T_{1u}	np_x	$(2)^{-\frac{1}{2}}(1s_a-1s_b)$	$1t_{1u}$, $2t_{1u}$
	np_y	$(2)^{-\frac{1}{2}}(1s_c-1s_d)$	
	np_z	$(2)^{-\frac{1}{2}}(1s_e-1s_f)$	

7.1.2　环共轭多烯的 Hückel 理论

在 3.5.1 节中，曾介绍过 Hückel 分子轨道理论，并将它应用到一系列共轭多烯链的 π 体系中。本节则按体系的对称性质用 Hückel 理论处理环多烯分子。

先以苯作为例子，它的 π 键中包含的 6 个 p 原子轨道的标记示于图 7.1.11 中。应用 Hückel 近似所得 6×6 久期行列式的形式为：

$$\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha-E & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha-E & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha-E & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha-E & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha-E \end{vmatrix} = 0 \qquad (7.1.18)$$

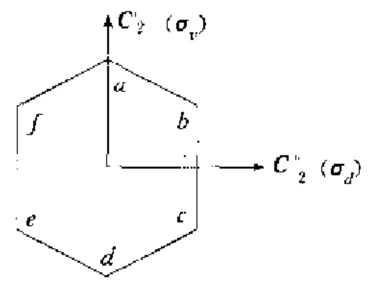


图 7.1.11　苯的 π 键中包含原子轨道的标记(图中也示出操作 C_2'，C_2''，σ_v 和 σ_d 所用的定义)

若考虑这一体系具有 D_{6h} 对称性，按它的特征标表(见附录 6.1)可将 6 个 π 分子轨道的对称性定出：

D_{6h}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$	
Γ_π	6	0	0	0	−2	0	0	0	0	−6	0	2	$\equiv A_{2u}+B_{2g}+E_{1g}+E_{2u}$

推引 Γ_π 的特征标时记住：一个操作的特征标是等于不被该操作移动的矢量的数目。以前对 AH_n 分子在确定 Γ_H 时，H 原子的 $1s$ 轨道是球形对称的，而现在 p 轨道则具有方向性。以 σ_h 操作为例，通过反映，p 轨道的方向倒过来，因此 $\chi(\sigma_h)=-6$。

将 Γ_π 进行分解，方程(7.1.18)的久期行列式可因子分解为 6 个 1×1 方块：1 个具有 A_{2u} 对称性，一个具有 B_{2g} 对称性，有 2 个形成 E_{1g} 组(它们的根是相同的)，剩余两个形成 E_{2u} 组(它们的根也是相同的)。为了推引这 6 个线性组合，可应用下列结果进行：

D_{6h}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$
p_a	p_a	p_b, p_f	p_c, p_e	p_d	$-p_a, -p_c$ $-p_e$	$-p_b, -p_d$ $-p_f$	$-p_d$	$-p_c, -p_e$	$-p_b, -p_f$	$-p_a$	p_b, p_d p_f	p_a, p_c p_e

非简并的线性组合，可通过投影算符直接推引得到：

$$P^{A_{2u}} = (6)^{-\frac{1}{2}}(p_a + p_b + p_c + p_d + p_e + p_f) \quad \text{（归一化以后）} \quad (7.1.19)$$

$$P^{B_{2g}}_{p_a} = (6)^{-\frac{1}{2}}(p_a - p_b + p_c - p_d + p_e - p_f) \quad \text{（归一化以后）} \quad (7.1.20)$$

对 E_{1g} 的第一组元也容易推得：

$$P^{E_{1g}}_{p_a} = (12)^{-\frac{1}{2}}(2p_a + p_b - p_c - 2p_d - p_e + p_f) \quad \text{（归一化以后）} \quad (7.1.21)$$

对 E_{1g} 的第二组元则先将 $P^{E_{1g}}$ 操作于 p_b 和 p_c：

$$P^{E_{1g}}_{p_b} = p_a + 2p_b + p_c - p_d - 2p_e - p_f \quad (7.1.22)$$

$$P^{E_{1g}}_{p_c} = -p_a + p_b + 2p_c + p_d - p_e - 2p_f \quad (7.1.23)$$

从(7.1.22)式减去(7.1.23)式可得(7.1.21)式(除了归一化常数以外)。若将(7.1.22)式和(7.1.23)式相加，则得：

$$\frac{1}{2}(p_b + p_c - p_e - p_f) \quad \text{（归一化以后）} \quad (7.1.24)$$

按同样方法处理，引出形成 E_{2u} 组的两个线性组合：

$$E_{2u}:\ (12)^{-\frac{1}{2}}(2p_a - p_b - p_c + 2p_d - p_e - p_f) \quad (7.1.25)$$

$$\frac{1}{2}(p_b - p_c + p_e - p_f) \quad (7.1.26)$$

关于这 6 个分子轨道的能量，可按已讨论过的 Hückel 近似方法计算出来：

$$E(a_{2u}) = \alpha + 2\beta \quad (7.1.27)$$

$$E(e_{1g}) = \alpha + \beta \quad (7.1.28)$$

$$E(e_{2u}) = \alpha - \beta \quad (7.1.29)$$

$$E(b_{2g}) = \alpha - 2\beta \quad (7.1.30)$$

π 能级以及相应的分子轨道波函数示于图 7.1.12 中。因为苯中有 6 个 π 电子，所以 a_{2u} 和 e_{1g} 轨道是充满电子的。这样可给出 $^1A_{1g}$ 基态时总的 π 能量为：

$$E_\pi = 6\alpha + 8\beta \quad (7.1.31)$$

如果 3 个 π 键为定域键，它们的总能量为 $3(2\alpha+2\beta)=6\alpha+6\beta$。因此，苯分子的离域能($DE$)为：

$$DE = 2\beta \quad (7.1.32)$$

β 若按第一原理计算是较困难的工作。反之，这个参数可由实验近似求得：

$$|\beta| \approx 18\ \text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1} = 75\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (7.1.33)$$

环多烯的另一个例子是萘，有关其坐标系及原子轨道的标记示于图 7.1.3 中。其 10×10 久期行列式为：

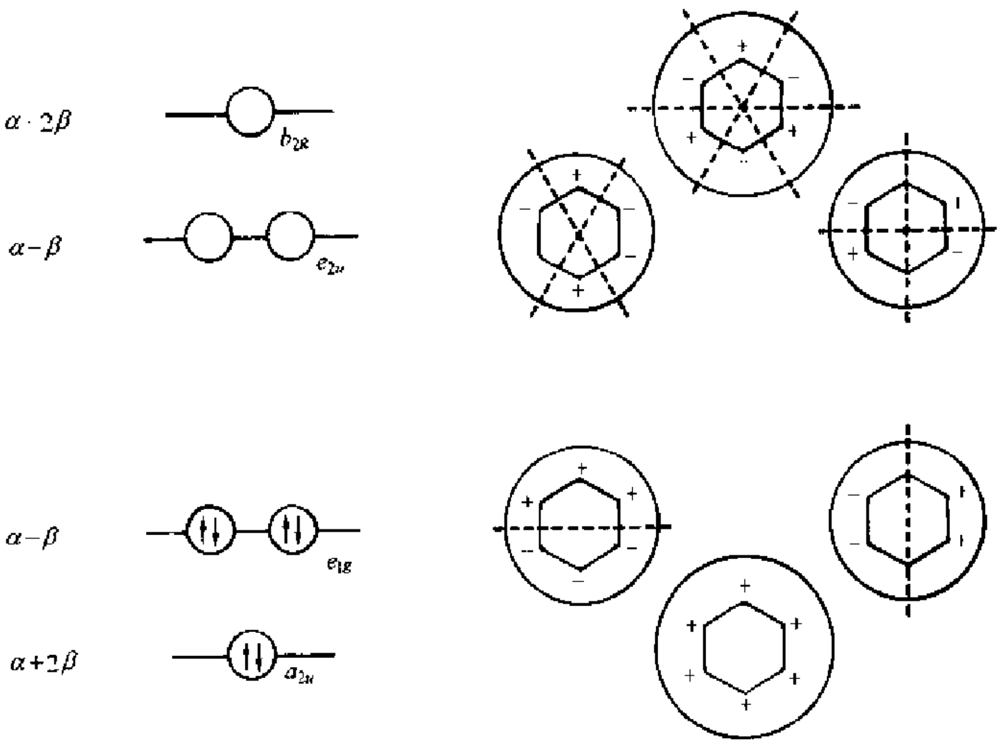


图 7.1.12 苯分子 π 轨道的能级图及 6 个 π 分子轨道的波函数

$$\begin{vmatrix}
\alpha-E & \beta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta & 0 \\
\beta & \alpha-E & \beta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & \beta & \alpha-E & \beta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & \beta & \alpha-E & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta \\
0 & 0 & 0 & 0 & \alpha-E & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\
0 & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha-E & \beta & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha-E & \beta & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha-E & \beta & 0 \\
\beta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha-E & \beta \\
0 & 0 & 0 & \beta & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha-E
\end{vmatrix} = 0 \qquad (7.1.34)$$

借助于 D_{2h}特征标表，可以定出这个体系的 10 个分子轨道的对称性：

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
Γ_π	10	0	0	−2	0	−1	2	0	$=2A_u+3B_{2g}+2B_{3g}+3B_{1u}$

方程(7.1.34)的久期行列式可以因子分解为 2 个 2×2 和 2 个 3×3 方块。为了得到这 10 个组合的明确形式，需要有上述 8 个对称操作作用在每个轨道的结果。同样，因为体系有三种结构上等同的类型(p_a,p_d,p_e,p_h; p_b,p_c,p_f,p_g; p_i,p_j)，就需要将对称操作作用在这三类原子的 p 轨道上的结果，如表 7.1.5 所示。

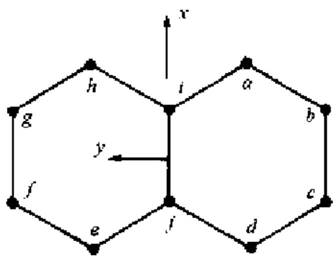


图 7.1.13 萘分子中 π 键的原子轨道的标记

(按右手坐标轴系,z 轴由纸面向上)

表 7.1.5

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
p_a	p_a	p_e	$-p_d$	$-p_h$	$-p_e$	$-p_a$	p_h	p_d
p_b	p_b	p_f	$-p_c$	$-p_g$	$-p_f$	$-p_b$	p_g	p_c
p_i	p_i	p_i	$-p_j$	$-p_i$	$-p_j$	$-p_i$	p_i	p_j

按表 7.1.5 的结果以及上述同样的方法可以推得 10 个分子轨道的组合形式:

$$A_u: \psi_1 = \frac{1}{2}(p_a - p_d + p_e - p_h) \tag{7.1.35}$$

$$\psi_2 = \frac{1}{2}(p_b - p_c + p_f - p_g) \tag{7.1.36}$$

$$B_{2g}: \psi_3 = \frac{1}{2}(p_a - p_d - p_e + p_h) \tag{7.1.37}$$

$$\psi_4 = \frac{1}{2}(p_b - p_c - p_f + p_g) \tag{7.1.38}$$

$$\psi_5 = (2)^{-\frac{1}{2}}(p_i - p_j) \tag{7.1.39}$$

$$B_{3g}: \psi_6 = \frac{1}{2}(p_a + p_d - p_e - p_h) \tag{7.1.40}$$

$$\psi_7 = \frac{1}{2}(p_b + p_c - p_f - p_g) \tag{7.1.41}$$

$$B_{1u}: \psi_8 = \frac{1}{2}(p_a + p_d + p_e + p_h) \tag{7.1.42}$$

$$\psi_9 = \frac{1}{2}(p_b + p_c + p_f + p_g) \tag{7.1.43}$$

$$\psi_{10} = (2)^{-\frac{1}{2}}(p_i + p_j) \tag{7.1.44}$$

下面将要建立起这 4 个较小的久期行列式,以具有 A_u 对称性的组合为例:

$$H_{11} = \int \psi_1 \hat{H} \psi_1 \, d\tau = \frac{1}{4} \int (p_a - p_d + p_e - p_h) \hat{H} (p_a - p_d + p_e - p_h) d\tau = \alpha \tag{7.1.45}$$

$$H_{12} = \int \psi_1 \hat{H} \psi_2 \, d\tau = \frac{1}{4} \int (p_a - p_d + p_e - p_h) \hat{H} (p_b - p_c + p_f - p_g) d\tau = \beta \tag{7.1.46}$$

$$H_{22} = \int \psi_2 \hat{H} \psi_2 \, d\tau = \frac{1}{4} \int (p_b - p_c + p_f - p_g) \hat{H} (p_b - p_c + p_f - p_g) d\tau = \alpha - \beta \tag{7.1.47}$$

A_u 的久期行列式为:

$$A_u: \quad \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha + \beta - E \end{vmatrix} = 0 \tag{7.1.48}$$

同样其他 3 个的久期行列式应为

$$B_{2g}:\quad \begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & \sqrt{2}\beta \\ \beta & \alpha-\beta-E & 0 \\ \sqrt{2}\beta & 0 & \alpha-\beta-E \end{vmatrix}=0 \tag{7.1.49}$$

$$B_{3g}:\quad \begin{vmatrix} \alpha-E & \beta \\ \beta & \alpha+\beta-E \end{vmatrix}=0 \tag{7.1.50}$$

$$B_{1u}:\quad \begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & \sqrt{2}\beta \\ \beta & \alpha+\beta-E & 0 \\ \sqrt{2}\beta & 0 & \alpha+\beta-E \end{vmatrix}=0 \tag{7.1.51}$$

在解这些久期行列式时，以 $x=\frac{\alpha-E}{\beta}$ 进行替代会更容易些。不论怎样，10 个分子轨道的能量都很易得到，利用这些能量可得到相应的久期方程的系数。关于萘分子 10 个 π 分子轨道的能量和波函数列于表 7.1.6 中。这些结果获得基态的电子组态和状态为：

$$(1b_{1u})^2(1b_{3g})^2(1b_{2g})^2(2b_{1u})^2(1a_u)^2, \qquad {}^1A_g$$

将全部 π 电子的能量加和起来，得到：

$$E_\pi = 10\alpha + 13.684\beta \tag{7.1.52}$$

$$DE = 3.684\beta \tag{7.1.53}$$

另外，还可以得到下列允许的电子跃迁：

$${}^1A_g \to [\cdots\cdots(1a_u)^1(2b_{3g})^1], \quad {}^1B_{3u} \qquad x\text{ 极化}$$

$${}^1A_g \to [\cdots\cdots(1a_u)^1(2b_{2g})^1], \quad {}^1B_{2u} \qquad y\text{ 极化}$$

$${}^1A_g \to [\cdots\cdots(2b_{1u})^1(1a_u)^2(2b_{3g})^1], \quad {}^1B_{3u} \qquad x\text{ 极化}$$

注意这三种跃迁都是为 $g\to u$，和 Laporte 规则相符。

在上一小节中，讨论到 AH_n 体系中 σ 分子轨道的构筑。这一小节则处理环共轭体系中的 π 分子轨道。在大多数分子中，既有 σ 键又有 π 键，这时可以把这两小节中讨论过的方法结合起来处理这些分子。

表 7.1.6　萘分子的 π 分子轨道的 Hückel 能量及波函数

轨道	能量	波函数
$3b_{2g}$	$\alpha-2.303\beta$	$0.3006(p_a-p_d-p_e+p_h)-0.2307(p_b-p_c-p_f+p_g)-0.4614(p_i-p_j)$
$2a_u$	$\alpha-1.618\beta$	$0.2629(p_a-p_d+p_e-p_h)-0.4253(p_b-p_c+p_f-p_g)$
$3b_{1u}$	$\alpha-1.303\beta$	$0.3996(p_a+p_d+p_e+p_h)-0.1735(p_b+p_c+p_f+p_g)-0.3470(p_i+p_j)$
$2b_{2g}$	$\alpha-\beta$	$0.4082(p_b-p_c-p_f+p_g)-0.4082(p_i-p_j)$
$2b_{3g}$	$\alpha-0.618\beta$	$0.4253(p_a+p_d-p_e-p_h)-0.2629(p_b+p_c-p_f-p_g)$
$1a_u$	$\alpha+0.618\beta$	$0.4253(p_a-p_d+p_e-p_h)+0.2629(p_b-p_c+p_f-p_g)$
$2b_{1u}$	$\alpha+\beta$	$0.4082(p_b+p_c+p_f+p_g)-0.4028(p_i-p_j)$
$1b_{2g}$	$\alpha+1.303\beta$	$0.3996(p_a-p_d-p_e+p_h)+0.1735(p_b-p_c-p_f+p_g)+0.3470(p_i-p_j)$
$1b_{3g}$	$\alpha+1.618\beta$	$0.2629(p_a+p_d-p_e-p_h)+0.4253(p_b+p_c-p_f-p_g)$
$1b_{1u}$	$\alpha+2.303\beta$	$0.3006(p_a+p_d+p_e+p_h)+0.2307(p_b+p_c+p_f+p_g)+0.4614(p_i+p_j)$

7.2 杂化轨道的构建

在 3.4 节中已经讨论到，在 AX_n 体系中中心原子 A 上的杂化轨道是其原子轨道的线性组合，杂化轨道指向 X 原子。在那一节中已对 sp^n 杂化轨道的构建加以说明。这一节将全部用群论的观点讨论杂化轨道系数矩阵和分子轨道之间的关系，以及考虑有 d 轨道参加的杂化轨道。

7.2.1 杂化作用方案

如前所述，如果利用 1 个 s 和 3 个 p 原子轨道构建 4 个等同的杂化轨道，它们将指向四面体的四个顶点。这是构建 4 个这种轨道的唯一方法吗？如果不是，有什么其他的原子轨道可以用来形成 4 个这种杂化轨道呢？为了回答这个问题，就需要定出这 4 个指向四面体顶点的杂化轨道的各种表示，按上节方法可得：

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
Γ_σ	4	1	0	0	2	$\equiv A_1+T_2$

这一结果暗示组成这 4 个杂化轨道所需的原子轨道（在中心原子上），其中一个必需具有 A_1 对称性，另外 3 个则应形成一个 T_2 组。从 T_d 点群的特征标表的 Ⅲ 区和 Ⅵ 区得知，s 轨道具有 A_1 对称性，而 3 个 p 轨道或 d_{xy}，d_{xz}和 d_{yz}轨道的集合可形成 T_2 组。换言之，杂化作用的方案，既可以是熟识的 sp^3，也可以是不太熟识的 sd^3，或者将这两种方案混合在一起。

从对称性的基础上看，sp^3 和 sd^3 两种方案彼此是完全等同的。可是，对于一个特定的化合物，有时可将一种方案看作比另一种方案有利。例如，在 CH_4 中，C 原子利用 $2s$ 和 $2p$ 轨道形成一组 sp^3 杂化轨道。但若 C 原子利用 $2s$ 轨道和 $3d$ 轨道去形成 sd^3 杂化轨道，就不会稳定，因 $3d$ 比 $2p$ 能量要高出约 950 $kJ\cdot mol^{-1}$。另一方面，对于四面体过渡金属络合离子，如 MnO_4^-，其中的 Mn 很可能是利用 3 个 $3d$ 轨道代替 $4p$ 轨道去形成 4 个杂化轨道。

下面讨论几种重要的分类型的可能杂化方案：

AX_3：平面三角形，D_{3h}对称性。按照上节方法可得：

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	
Γ_σ	3	0	1	3	0	1	$\equiv A_1'(s;d_{z^2})+E'[(p_x,p_y);(d_{xy},d_{x^2-y^2})]$

因此，可能的杂化方案包括：sp^2，d^2s、p^2d 和 d^3 等。有鉴于中心原子的电子结构，其中 sp^2 常见于主族元素，d^2s（此写法表示$(n-1)d$ 及 ns）可在过渡金属中出现，而 p^2d 和 d^3 出现机会甚微。

AX_4：平面四方形，D_{4h}对称性。按照上节方法可得：

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	
Γ_σ	4	0	0	2	0	0	0	4	2	0	$\equiv A_{1g}(s;d_{z^2})+B_{1g}(d_{x^2-y^2})$ $+E_u(p_x,p_y)$

因此，可能的杂化方案包括：dsp^2 和 p^2d^2。其中 dsp^2 常见于过渡金属，而 d^2p^2 出现机会甚微。

AX_5：三方双锥，D_{3h}对称性。按前述方法可得：

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	
Γ_σ	5	2	1	3	0	3	$\equiv 2A_1'(s;d_{z^2})+A_2''(p_z)$ $+E'[(p_x,p_y);(d_{xy},d_{x^2-y^2})]$

因此，可能的杂化方案包括：dsp^3 和 d^3sp。其中 sp^3d 可在主族元素中出现，而 dsp^3 和 d^3sp 可在过渡金属元素中出现。

AX_5：四方锥形，C_{4v}对称性。按前述方法可得：

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	
Γ_σ	5	1	1	3	1	$\equiv 2A_1(s;p_z;d_{z^2})+B_1(d_{x^2-y^2})$ $+E[(p_x,p_y);(d_{xz},d_{yz})]$

因此，可能的杂化方案包括：dsp^3，d^3sp，d^2sp^2，sd^4，d^2p^3 和 pd^4。实际上常见的只有 dsp^3(过渡金属)。

AX_6：八面体，O_h 对称性。按前述方法可得：

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	
Γ_σ	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2	$\equiv A_{1g}(s)+E_g(d_{z^2},d_{x^2-y^2})$ $+T_{1u}(p_x,p_y,p_z)$

因此，唯一的可能杂化方案为 d^2sp^3。其中 sp^3d^2 可在主族元素中出现，而 d^2sp^3 可在过渡金属元素中出现。

一旦决定了哪些原子轨道参与杂化轨道的形成，就可以应用前述方法去获得杂化轨道的明确组成。

7.2.2 杂化轨道的系数矩阵和分子轨道波函数间的关系

前面已多次提到，为一个 AX_n 分子构建杂化轨道时，可将 A 原子上的原子轨道线性组合起来，使其所组成的杂化轨道指向配位体 X。另一方面，为了形成分子轨道，又需要将配位体上的轨道按照它和 A 原子上的轨道的对称性相匹配线性组合起来。详细地研究这两种陈述，并不意外地发现杂化轨道的系数矩阵和配位体轨道的线性组合彼此是相关联的。对这种联系的另一个基础是两种矩阵都是从分子的对称性质推引出来的。如果研究一个特殊的例子，这种关系就会非常明显。

从 3.4.4 节的方程(3.4.31)，对于具有 D_{3h}对称性的 AX_3 或 AH_3 分子的 sp^2 杂化轨道为：

$$\begin{pmatrix}\psi_1\\ \psi_2\\ \psi_3\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1/\sqrt{3} & \sqrt{2/3} & 0\\ 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{2}\\ 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{2}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}s\\ p_x\\ p_y\end{pmatrix} \tag{7.2.1}$$

由表 7.1.2 可知，AH_3 分子的配位体轨道的线性组合具有下面形式：

$$\begin{pmatrix}1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3}\\ \sqrt{2/3} & -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6}\\ 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1s_a\\ 1s_b\\ 1s_c\end{pmatrix} \tag{7.2.2}$$

所以很明显看出矩阵(7.2.1)是(7.2.2)式的转置矩阵，反过来也一样。另外，可以容易地核对

sp^3 杂化轨道的系数矩阵[3.4.4 节(3.4.36)式]和 CH_4 中配位体轨道的线性组合的系数矩阵(表 7.1.3)也有同样的关系。

总之，有两种方法定出一组杂化轨道的明确的表达方式。第一种已在 3.4 节中表述，它利用了杂化轨道间的正交、归一的关系，以及体系的几何学和对称性。第二种方法是将合适的投影算符用到配位体的轨道，用以得到配位体轨道的线性组合。杂化轨道的系数矩阵是配位体轨道线性组合的系数矩阵的简单的转置矩阵。所以这两种方法自然就密切地彼此相关。它们的差别只是后者形式上用群论技术，如投影算符，不可约表示的应用和分解等，而前者没有。

7.2.3 有 d 轨道参加的杂化轨道

在 7.2.1 节中已看到许多包含有 d 轨道的杂化作用方案。实际上，有 d 轨道参加的杂化轨道的构建，并无任何技术上的困难。若以指向直角坐标轴的八面体的 d^2sp^3 杂化轨道为例，(见图 7.1.10)。由表 7.1.5 可得配位体轨道的线性组合系数矩阵：

$$\begin{pmatrix} 1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{6} \\ -1/\sqrt{12} & -1/\sqrt{12} & -1/\sqrt{12} & -1/\sqrt{12} & 2/\sqrt{12} & 2/\sqrt{12} \\ 1/2 & 1/2 & -1/2 & -1/2 & 0 & 0 \\ 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1s_a \\ 1s_b \\ 1s_c \\ 1s_d \\ 1s_e \\ 1s_f \end{pmatrix}$$

用这结果，很容易得到杂化体波函数：

$$\begin{pmatrix} \psi_a \\ \psi_b \\ \psi_c \\ \psi_d \\ \psi_e \\ \psi_f \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{12} & 1/2 & 1/\sqrt{2} & 0 & 0 \\ 1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{12} & 1/2 & -1/\sqrt{2} & 0 & 0 \\ 1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{12} & -1/2 & 0 & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{12} & -1/2 & 0 & -1/\sqrt{2} & 0 \\ 1/\sqrt{6} & 2/\sqrt{12} & 0 & 0 & 0 & 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{6} & 2/\sqrt{12} & 0 & 0 & 0 & -1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} s \\ d_{z^2} \\ d_{x^2-y^2} \\ p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix} \tag{7.2.3}$$

在(7.2.3)式中，杂化轨道 $\psi_a, \psi_b, \cdots, \psi_f$ 分别指向 $1s_a, 1s_b, \cdots, 1s_f$ 轨道(见图 7.1.10)。

最后，考虑一个非等同位置的体系，如像具有 D_{3h} 对称性的三方双锥分子 AX_5。如前所述，一种可能的组合方案是 dsp^3 杂化，其中只有 d_{z^2} 轨道参加。

如果利用 d_{z^2} 和 p_z 轨道构建轴向的杂化轨道 ψ_a 和 ψ_b，则 s，p_x 和 p_y 轨道将构建赤道上的杂化轨道 ψ_c，ψ_d 和 ψ_e(见图 7.1.9)。这样就可以立即写出这些杂化体的波函数：

$$\begin{pmatrix} \psi_a \\ \psi_b \\ \psi_c \\ \psi_d \\ \psi_e \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 \\ 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/\sqrt{3} & 2/\sqrt{6} & 0 \\ 0 & 0 & 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{2} \\ 0 & 0 & 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_{z^2} \\ p_z \\ s \\ p_x \\ p_y \end{pmatrix} \tag{7.2.4}$$

但是，我们没有理由确证 ψ_a 和 ψ_b 仅由 p_z 和 d_{z^2}轨道组成。如果我们利用 s 和 p_z 轨道组成轴向的杂化轨道，亦利用 d_{z^2}，p_x 和 p_y 组成赤道上的杂化轨道，则可将杂化轨道写成：

$$\begin{pmatrix}\psi_a\\ \psi_b\\ \psi_c\\ \psi_d\\ \psi_e\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}0 & 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 & 0\\ 0 & -1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 & 0\\ 1/\sqrt{3} & 0 & 0 & 2/\sqrt{6} & 0\\ 1/\sqrt{3} & 0 & 0 & -1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{2}\\ 1/\sqrt{3} & 0 & 0 & -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{2}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}d_{z^2}\\ p_z\\ s\\ p_x\\ p_y\end{pmatrix} \tag{7.2.5}$$

很明显，(7.2.4)式和(7.2.5)式都是极限的情况。包含这两种情况的一般表达式为：

$$\begin{pmatrix}\psi_a\\ \psi_b\\ \psi_c\\ \psi_d\\ \psi_e\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}(1/\sqrt{2})\sin\alpha & 1/\sqrt{2} & (1/\sqrt{2})\cos\alpha & 0 & 0\\ (1/\sqrt{2})\sin\alpha & -1/\sqrt{2} & (1/\sqrt{2})\cos\alpha & 0 & 0\\ (-1/\sqrt{3})\cos\alpha & 0 & (1/\sqrt{3})\sin\alpha & 2/\sqrt{6} & 0\\ (-1/\sqrt{3})\cos\alpha & 0 & (1/\sqrt{3})\sin\alpha & -1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{2}\\ (-1/\sqrt{3})\cos\alpha & 0 & (1/\sqrt{3})\sin\alpha & -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{2}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}d_{z^2}\\ p_z\\ s\\ p_x\\ p_y\end{pmatrix}$$

(7.2.6)

不难看出 5 个杂化轨道形成一组正交、归一的波函数，其中参数 α 在这矩阵中可由一系列的方法去测定，例如利用杂化轨道和配位体轨道之间的重叠趋于最大，或者利用体系的能量趋于最小等等。这种有关定量的方法明显地超出了本章(或本书)的范围，就不再进行讨论了。

7.3　分子的振动

在红外和拉曼光谱中检测到的分子振动，为了解分子的几何和电子结构提供了非常有用的信息。如前所述，一个分子的每种振动波函数必须具有该分子点群的一种不可约表示的对称性。分子的振动运动是用群论处理问题富有成果的另一个主题。

7.3.1　对称性和正则模式的活性

一个由 N 个原子组成的分子有着 $3N$ 个自由度，其中包括 3 个平动、3 个转动自由度，剩余的 $3N$-6 个自由度为振动自由度。对于线性分子，只有 2 个转动自由度，所以振动自由度为 $3N$-5 个。

今列出几个有关表示的符号：

$\Gamma(N_0)$　N 个位置不变的原子的表示。对每一个操作，若原子保持不动，特征标为 1；若原子移动了，特征标为 0。

Γ_{3N}　用一个含 N 个原子的分子中的 $3N$ 个坐标为基(basis)的表示。

Γ_{trans}　分子质心平移的表示，它等于 $\Gamma(x,y,z)$。

Γ_{rot}　分子绕 x，y 和 z 轴的表示，它等于 $\Gamma(R_x,R_y,R_z)$；对于线性分子，它只和 R_x 和 R_y 有关。

Γ_{vib}　分子正则振动的表示，对于非线性分子有$(3N-6)$个，但线性分子则有$(3N-5)$个，因为绕分子轴的转动不算。

$$\Gamma_{3N}=\Gamma(N_0)\times\Gamma_{trans} \quad (7.3.1)$$

$$\Gamma_{vib}=\Gamma_{3N}-\Gamma_{trans}-\Gamma_{rot} \quad (7.3.2)$$

下面将以 NH_3 分子为例，说明如何测定分子振动的对称性和活性。

步骤 1 对于一个属于某个点群的分子，先根据它的几何构型及对称性定出分子的表示 $\Gamma(N_0)$，它的特征标是在这个群中不被对称操作移动的原子数目。NH_3 分子属 C_{3v} 点群。$\Gamma(N_0)$ 值在下表第 1 行列出：

	C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
第 1 行	$\Gamma(N_0)$	4	1	2
第 2 行	Γ_{3N}	12	0	2
第 3 行	Γ_{trans}	3	0	1
第 4 行	Γ_{rot}	3	0	−1
第 5 行	Γ_{vib}	6	0	2

步骤 2 根据 C_{3v} 点群的特征标表[参看表 6.4.3(b)]和下式关系：

$$\Gamma_{trans}=\Gamma(x,y,z)=\Gamma(x,y)+\Gamma_z$$

将 $\Gamma(x,y)$ 和 $\Gamma(z)$ 的特征标加在一起，得第 3 行的数值。同样，

$$\Gamma_{rot}=\Gamma(R_x,R_y,R_z)=\Gamma(R_x,R_y)+\Gamma(R_z)$$

得出第 4 行的数值。利用(7.3.1)式的关系，从第 1 行和第 3 行的乘积得出第 2 行的数值。

步骤 3 利用(7.3.2)式的关系，从第 2 行减去第 3 和第 4 行之和，得第 5 行的数值。因此，对 NH_3 分子在 C_{3v} 点群中 Γ_{vib} 可分解为 $2A_1+2E$。

由此可见，在 NH_3 分子的 6 个振动中，2 个具有 A_1 对称性，其余 4 个形成 2 个 E 组。

步骤 4 若分子的振动模式为红外(IR)活性，它必须使分子的偶极矩产生变化。由于偶极矩组分的对称类和 $\Gamma_x,\Gamma_y,\Gamma_z$ 相同，所以具有和 Γ_x,Γ_y 或 Γ_z 相同对称性的正则模式将具红外活性。这里使用的论点非常相似于电偶极跃迁的选律的推导(6.5.2 节)。以此检查 NH_3 分子的振动模式，它的 6 个振动均为红外活性，但它只有 4 个可分辨的频率。

另一方面，一个分子的拉曼(R)活性的振动模式必须令分子的极化率张量的改变。极化率张量组分具有 $\Gamma_{x^2},\Gamma_{y^2},\Gamma_{z^2},\Gamma_{xy},\Gamma_{yz}$ 和 Γ_{xz} 的对称性。一种具有这些对称性的正则模式就具拉曼活性。从 C_{3v} 特征标表可知，在 NH_3 分子的拉曼谱中将可观察到 4 种基本频率，因其 6 个振动均为拉曼活性。由上可得：

$$\Gamma_{vib}(NH_3) = 2A_1(R/IR) + 2E(R/IR) \quad (7.3.3)$$

NH_3 分子的 4 种观察到的频率及其正则模式的图形示于图 7.3.1 中。从这张图可以得出 ν_1 和 ν_3 为伸缩振动模式，而 ν_2 和 ν_4 为弯曲振动模式。注意，伸缩振动的数目应等于键的数目，图中 ν_3 只示出一种，故标以 ν_{3a}。从 NH_3 的实例可以看出伸缩振动的频率要高于弯曲振动。

在讨论其他例子前，应注意中心对称的分子(它有对称中心)，Γ_x,Γ_y 和 Γ_z 是"u"(奇)类对称，而 x,y,和 z 任意两个的乘积则为"g"(偶)类对称。所以红外活性的模式对拉曼是禁阻的。换言之，红外和拉曼谱带没有同时发生的情况，这个关系称为相互排斥规则。

另外一个有用的关系是：全对称不可约表示，Γ_{TS} 在各个群中总是和 x,y 及 z 的二元乘积之一或多个相联系，所以全对称振动模式总是具有拉曼活性。

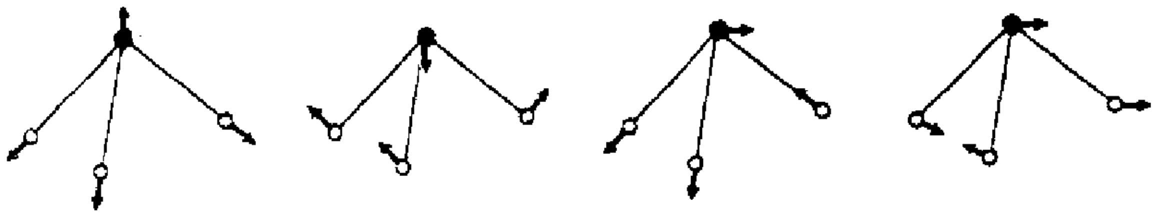


图 7.3.1 NH_3 分子的振动模式及其频率（对 E 的模式这里只示出一种组分）

全对称振动模式除了总是拉曼活性外，它还易于从光谱中辨认出来。在图 7.3.2 中，散射的拉曼辐射可分解为两部分强度组分：$I_\perp$和 $I_\parallel$。这部分的强度比称为去极化比，用符号 ρ 表示。

$$\rho = I_\perp / I_\parallel \tag{7.3.4}$$

如果入射辐射是平面偏振光，例如由用于拉曼光谱仪中的激光所产生。散射理论指出全对称模式为 $0<\rho<\frac{3}{4}$，而其他非全对称模式的 $\rho=\frac{3}{4}$。具有 $0<\rho<\frac{3}{4}$的振动谱带称为极化谱带，而 $\rho=\frac{3}{4}$者称为去极化谱带。实际上，对于高对称的分子，极化谱带常常是 $\rho\sim0$，它使得鉴定全对称模式较为简单。

图 7.3.2 示出 CCl_4 的 $\nu_1(A_1)$和 $\nu_2(E)$拉曼谱带的强度 $I_\perp$和 $I_\parallel$。由图可见，$\nu_1(A_1)$的 $I_\perp$实际上为 0，精确的测量可得 $\nu_1(A_1)$的 $\rho=0.005\pm0.002$，而 $\nu_2(E)$的 $\rho=0.72\pm0.002$，这和散射理论的结果是一致的。

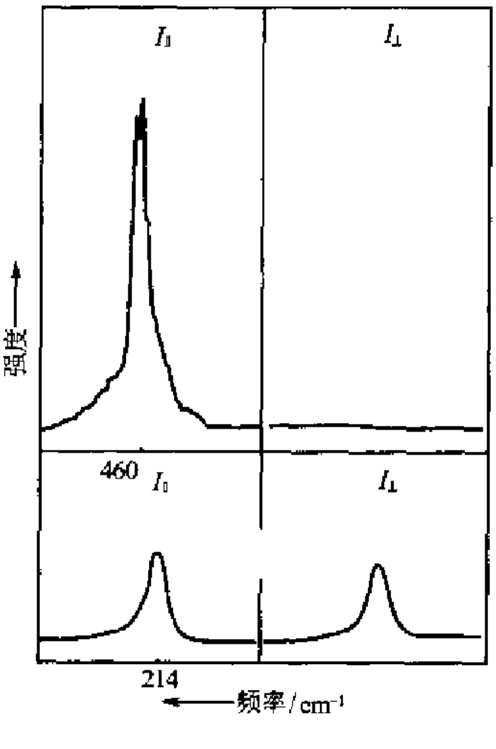


图 7.3.2 CCl_4 的拉曼谱带强度 $I_\perp/I_\parallel$：$\nu_1(A_1)$（上图），$\nu_2(E)$（下图）（在 ν_1 带中的分裂是由于 Cl 的同位素效应）

7.3.2 几个用作说明的实例

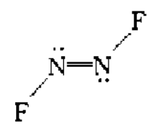
在本节中将以几个简单的实例用来说明在前几节中谈到的各种原理和技术。其中将特别强调分子的伸缩振动。

1. 反式-N_2F_2

N_2F_2 分子能以两种几何形状存在：反式和顺式。这里只研究具有 C_{2h}对称性的反式异构体。它的振动模式所衍生的结果列出于表 7.3.1。

表 7.3.1

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h
$\Gamma(N_0)$	4	0	0	4
Γ_{3N}	12	0	0	4
Γ_{trans}	3	-1	-3	1
Γ_{rot}	3	-1	3	-1
Γ_{vib}	6	2	0	4



注意在 C_{2h}点群中，$\Gamma_{trans}=\Gamma(x)+\Gamma(y)+\Gamma(z)$，以及 $\Gamma_{rot}=\Gamma(R_x)+\Gamma(R_y)+\Gamma(R_z)$

$$\Gamma_{vib}(\text{反式-}N_2F_2) = 3A_g(\mathrm{R}) + A_u(\mathrm{IR}) + 2B_u(\mathrm{IR}) \tag{7.3.5}$$

所以，反式-N_2F_2 的红外光谱有 3 个谱带，同时也有 3 个拉曼谱带。由于它是一个中心对称的分子，没有同时发生的谱带出现。

图 7.3.3 给出反式-N_2F_2 的正则模式及它们观察到的频率。注意这个分子具有 3 个键，因此它有 3 个伸缩振动模式：$\nu_1(A_g)$是两个 N—F 键的对称伸缩振动，$\nu_2(A_g)$是 N═N键的伸缩振动，$\nu_4(B_u)$是两个 N—F 键的反对称伸缩振动。作为 N—F 键和 N═N键的对称伸缩振动，它们有着相同的对称性(A_g)，ν_1 和 ν_4 则是这两种伸缩类型的混合。在这三种伸缩模式中，$\nu_2(A_g)$具有最高的能量，因为 N═N是双键，而 N—F 是单键。

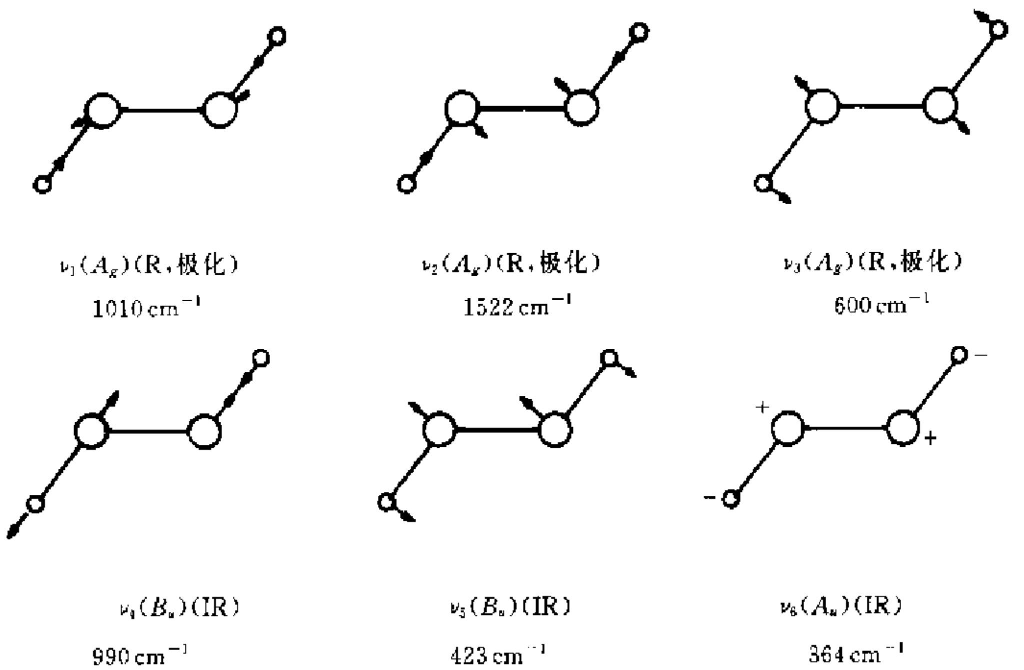


图 7.3.3 反式-N_2F_2 的正则模式及其频率

(注意 ν_1，ν_2 和 ν_4 是伸缩振动的谱带)

2. CF_4

CF_4 是一个具有 T_d 对称性的四面体分子，它的振动模式的对称性推引出来，列于表7.3.2中。

表 7.3.2

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
$\Gamma(N_0)$	5	2	1	1	3
Γ_{3N}	15	0	−1	−1	3
Γ_{trans}	3	0	−1	−1	1
Γ_{rot}	3	0	−1	1	−1
Γ_{vib}	9	0	1	−1	3

$$\Gamma_{vib}(CF_4) = A_1(R) + E(R) + 2T_2(IR/R) \tag{7.3.6}$$

所以 CF_4 有两个红外谱带及 4 个拉曼谱带，其中两个是同时吸收的。正则模式及各自的频率示于图 7.3.4 中。注意图中 $\nu_1(A_1)$和 $\nu_3(T_2)$为伸缩振动带。同样，这个实例也说明高对称性分子只有少量红外谱带出现，这一“规则”的基础在于高对称性点群中，x，y 和 z 正常结合成一简并表示。

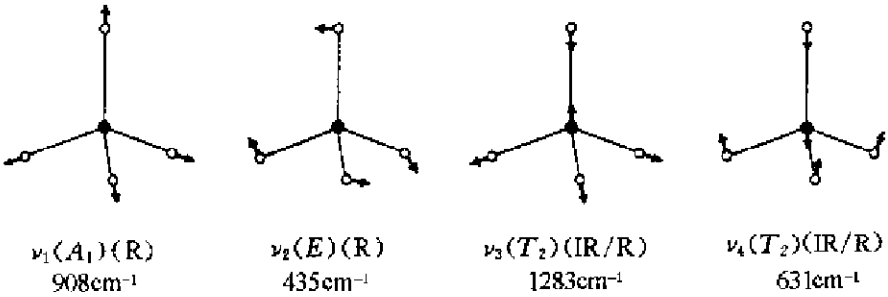


图 7.3.4 CF_4 的正则模式及其频率(图中对简并模式只示出一种)

3. XeF_4

这个分子具有 D_{4h}对称性的平面四方形结构。其振动模式的对称性可按常用方法推出，列于表 7.3.3 中。

表 7.3.3

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
$\Gamma(N_0)$	5	1	1	3	1	1	1	5	3	1
Γ_{3N}	15	1	−1	−3	−1	−3	−1	5	3	1
Γ_{trans}	3	1	−1	−1	−1	−3	−1	1	1	1
Γ_{rot}	3	1	−1	−1	−1	3	1	−1	−1	−1
Γ_{vib}	9	−1	1	−1	1	−3	−1	5	3	1

从 D_{4h}点群的特征标表解 Γ_{vib}得：

$$\Gamma_{vib}(XeF_4) = A_{1g}(R) + B_{1g}(R) + B_{2g}(R) + A_{2u}(IR) + B_{2u}(IR) + 2E_u(IR) \tag{7.3.7}$$

所以 XeF_4 在它的红外光谱和拉曼光谱中各有 3 个谱带。由于分子具有对称中心，没有一个谱带是同时发生的，此外，有一个“静止”模式在红外和拉曼中都显示不出来。图 7.3.5 给出 XeF_4 的正则模式及其频率。

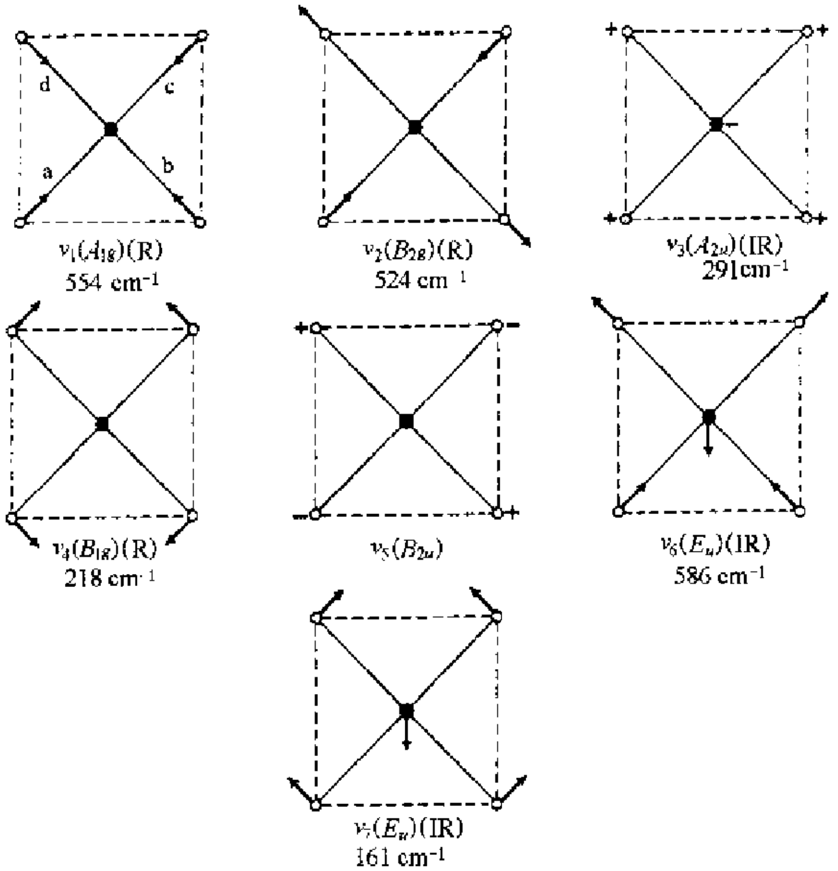


图 7.3.5 XeF_4 的正则模式及其频率(注意对简并模式图中只示出一种组分)

图 7.3.5 所示的正则模式中，$\nu_1(A_{1g})$，$\nu_2(B_{2g})$和 $\nu_6(E_u)$为伸缩振动模式，它们可以直接地从图形的表示中看出来。如果将 4 个 Xe—F 键标为 a，b，c 和 d，$\nu_1(A_{1g})$振动模式应为 $a+b+c+d$，“+”指示压缩模式，“—”指示为伸展模式。如果用投影算符 $P^{A_{1g}}$操作在 a 上，通过组合可得到 $a+b+c+d$。相似地，如果用投影算符 $P^{B_{2g}}$操作在 a 上，将得到 $a-b+c-d$，它可转写成 $\nu_2(B_{2g})$。若用 P^{E_u}操作在 a 上，将得到 $a-c$，将 P^{E_u}操作在 b 上，得 $b-d$。将这两种结合进一步组合，得$(a-c)\pm(b-d)$，其中之一示于图 7.3.5 中，而另一种没有示出。一个分子的伸缩振动通常就按这种方式推引。

4. SF_4

这个分子具有 C_{2v}对称性，它有两种类型的 S—F 键：轴上的和赤道上的。这个分子的振动模式列于表 7.3.4 中。

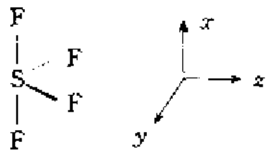
按特征标表将 Γ_{vib}分解得：

$$\Gamma_{vib}(SF_4) = 4A_1(IR/R) + A_2(R) + 2B_1(IR/R) + 2B_2(IR/R) \qquad (7.3.8)$$

所以 SF_4 分子应有 9 条拉曼谱带和 8 条红外谱带。红外的 8 条谱带均可在拉曼谱中找到。SF_4 的正则振动模式及其频率示于图 7.3.6 中。从图可以看出伸缩振动模式，它包括 ν_1(赤道键上的对称伸缩)，ν_2(轴键的对称伸缩)，ν_6(轴键的反对称伸缩)和 ν_8(赤道键的反对称伸缩)。

表 7.3.4

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$
$\Gamma(N_0)$	5	1	3	3
Γ_{3N}	15	−1	3	3
Γ_{trans}	3	−1	1	1
Γ_{rot}	3	−1	−1	−1
Γ_{vib}	9	1	3	3



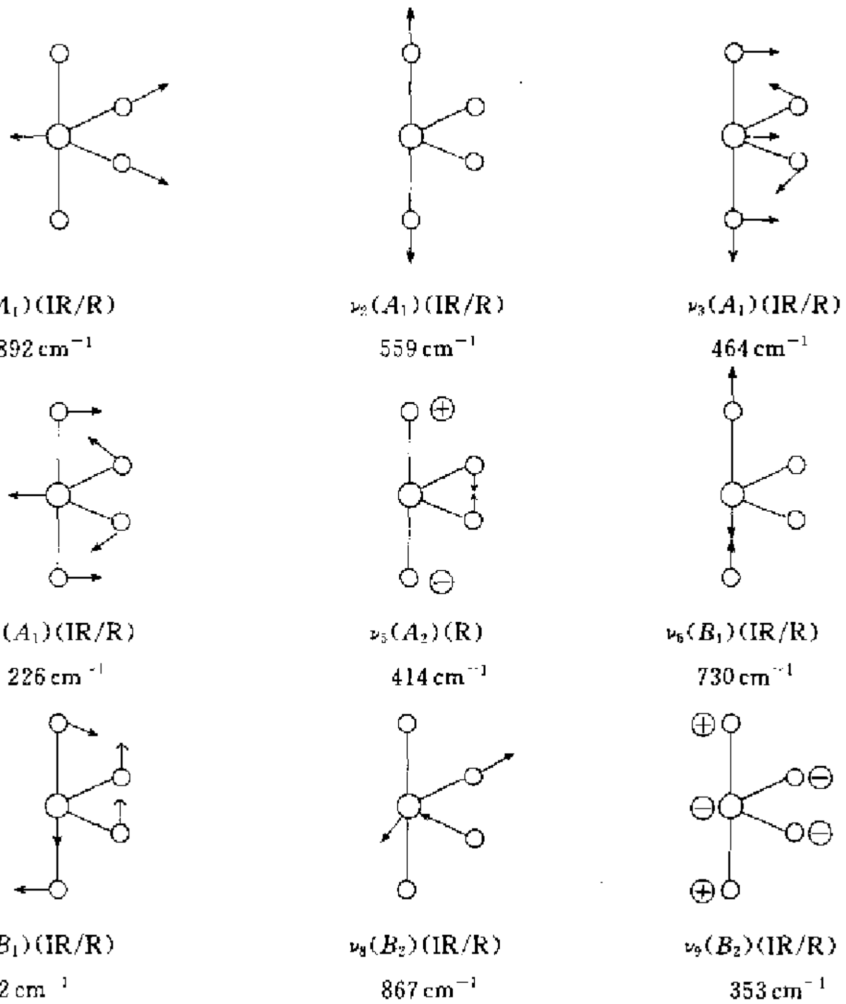


图 7.3.6 SF_4 的正则振动模式及其频率

5. PF_5

PF_5 分子具有 D_{3h} 对称性，为三方双锥结构。如同 SF_4 分子，PF_5 有着两种类型的化学键：赤道上的 P—F 键和轴上的 P—F 键。这个分子的振动模式可按表 7.3.5 所列的方法推出。

表 7.3.5

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
$\Gamma(N_u)$	6	3	2	4	1	4
Γ_{3N}	18	0	−2	4	−2	4
Γ_{trans}	3	0	−1	1	−2	1
Γ_{rot}	3	0	−1	−1	2	−1
Γ_{vib}	12	0	0	4	−2	4

将Γ_{vib}分解得：

$$\Gamma_{vib}(PF_5) = 2A_1'(R) + 3E'(IR/R) + 2A_2''(IR) + E''(R) \qquad (7.3.9)$$

所以这个分子有 5 种红外和 6 种拉曼的谱带。其中有 3 个是同时发生的。PF_5 的正则模式及其频率示于图 7.3.7 中。从此图可见，$\nu_1(A_1')$和 $\nu_5(E')$是赤道键的伸缩振动模式，而 $\nu_2(A_1')$和 $\nu_3(A_2'')$是轴键的对称和反对称伸缩振动模式。回忆在 7.1 节中 AH_3 分子中的情况，PF_5 分子 3 个赤道函数 a，b 和 c 线性组合的推引结果应为 $a+b+c$，$2a-b-c$ 和 $b-c$，其中后两者是简并的。图 7.3.7 中 $\nu_1(A_1')$模式与 $a+b+c$ 是等价的，而 $\nu_5(E')$等价于 $2a-b-c$。剩余的一个组合 $b-c$ 没有示于图中。

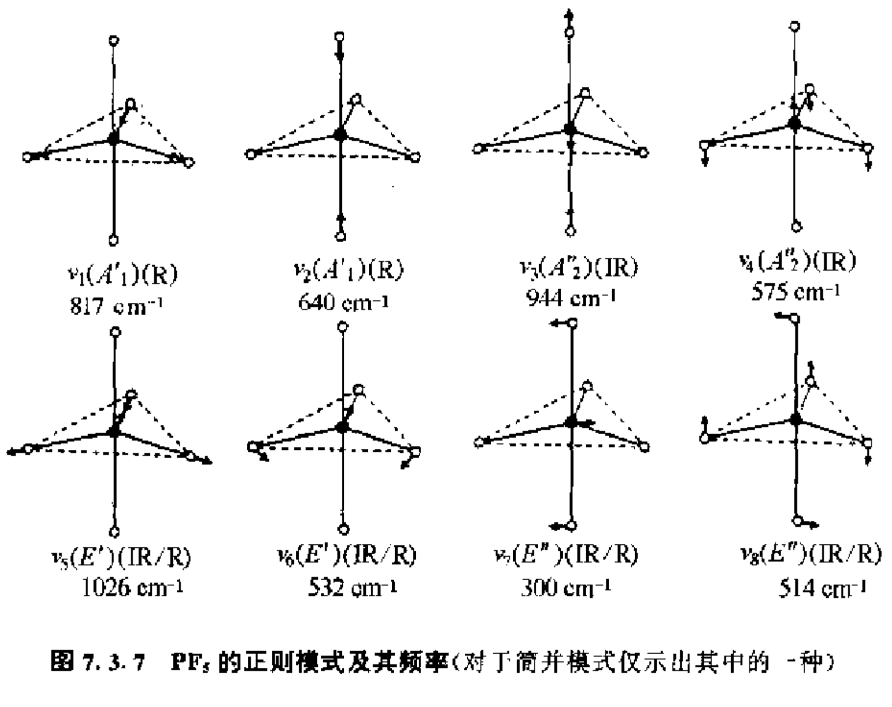


图 7.3.7 PF_5 的正则模式及其频率（对于简并模式仅示出其中的一种）

6. SF_6

这个高对称分子具有 O_h对称性及八面体的结构。与 SF_4 及 PF_5 都有两种类型的键相反，在 SF_6 中的 6 个键是等价的。分子的振动模式可推引出，如表 7.3.6 所示。

表 7.3.6

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
$\Gamma(N_s)$	7	1	1	3	3	1	1	1	5	3
Γ_{3N}	21	0	−1	3	−3	−3	−1	0	5	3
Γ_{trans}	3	0	−1	1	−1	−3	−1	0	1	1
Γ_{rot}	3	0	−1	1	−1	3	1	0	−1	−1
Γ_{vib}	15	0	1	1	−1	−3	−1	0	5	3

按特征标表将 Γ_{vib}分解得：

$$\Gamma_{vib}(SF_6) = A_{1g}(R) + E_g(R) + 2T_{1u}(IR) + T_{2g}(R) + T_{2u} \qquad (7.3.10)$$

所以 SF_6 分子有 3 个拉曼和 2 个红外谱带，彼此没有同时发生的情况。T_{2u}模式是静止的。SF_6 振动的正则模式及其频率示于图 7.3.8 中。由图可以清楚地看出，ν_1，ν_2 和 ν_3 是伸缩振动模式。回忆 7.1 节八面体 AH_6 分子的情况，SF_6 分子中 6 个 S−F 键：$a,b,\cdots f$，a 和 b 共线，c 和 d，e 和 f 也共线。则 $\nu_1(A_{1g})$为等价于 $a+b+c+d+e+f$；$\nu_2(E)$等价于 $2a+2b-c-d-e-f$；$\nu_3(T_{1u})$等价 $a-b$。图 7.3.8 中没有示出 E_g 的另外一个组分($a-b+c-d$)，也没有示出 T_{1u}中的另外两个组分($c-d$，$e-f$)。这 6 种组合和表 7.1.5 中的 AH_6 分子中配位体轨道的组合是相同的。

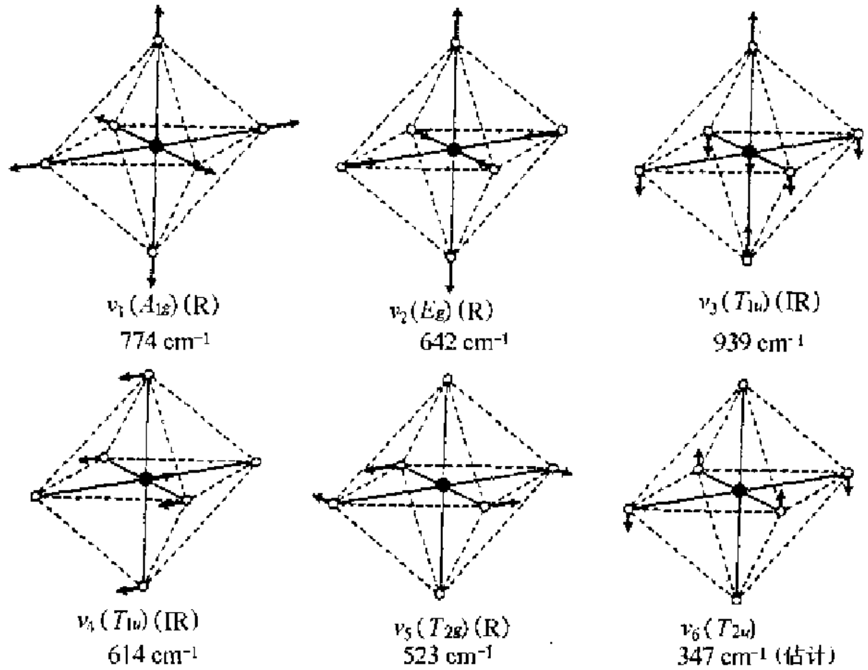


图 7.3.8 SF_6 的振动正则模式及其频率(对于简并模式只示出一种组分)

7.3.3 金属羰基络合物中 CO 的伸缩振动

大多数金属羰基络合物呈现尖锐而较强的 CO 谱带，它大约处在 1800～2100 cm^{-1}范围。因为 CO 伸缩振动模式很少和其他模式耦合，它们的吸收带不会被其他振动所遮盖。CO 伸缩

振动谱带常可单独提供有关羰基络合物的几何结构和电子结构的有价值的信息。前已谈及，自由 CO 的吸收带为 2155 cm^{-1}，它相应于 C≡O 三重键的伸缩振动。另一方面，酮和醛约在 1715 cm^{-1}处出现，它形式上相应于 C=O 双键的伸缩振动。由此可见，在金属羰基络合物中，CO 键级约在 2 和 3 之间，这种观察的结果，可用下述简单成键方式合理地解释。

M—C σ 键是由 C 原子提供孤对电子给金属原子 M 的 d_{z^2}空轨道（见图 7.3.9 上半部）。π 键是由金属 dπ 电子反馈给 CO 的空的 π* 轨道（见 3.3 节）。CO 的 π* 轨道由电子占据将降低 CO 键的键级，因而降低 CO 伸缩振动频率（见图 7.3.9 下半部）。这两部分的成键作用，可用下面的共振结构式表达：

$$^{\ominus}M{-}C{\equiv}O^{\oplus} \longleftrightarrow M{=}C{=}O$$
(I)　　　　　　(II)

结构（Ⅰ）（具有较高的 CO 频率）有利于负电荷聚集于金属原子上，而（Ⅱ）有利于正电荷（因反馈作用增加）聚集在金属原子上。所以，羰基化合物上的净电荷对 CO 伸缩振动频率有着深刻的影响，这可由表 7.3.7 中的等电子体系说明：

表 7.3.7

	←—— 结构（Ⅰ）的重要性增加方向		
	$V(CO)_6^-$	$Cr(CO)_6$	$Mn(CO)_6^+$
$\nu(A_{1g})$	2020 cm^{-1}	2119 cm^{-1}	2192 cm^{-1}
$\nu(E_g)$	1895	2027	2125
$\nu(T_{1u})$	1858	2000	2095
	$Fe(CO)_4^{2-}$	$Co(CO)_4^-$	$Ni(CO)_4$
$\nu(A_1)$	1788 cm^{-1}	2002 cm^{-1}	2125 cm^{-1}
$\nu(T_2)$	1786	1888	2045
	结构（Ⅱ）的重要性增加方向 ——→		

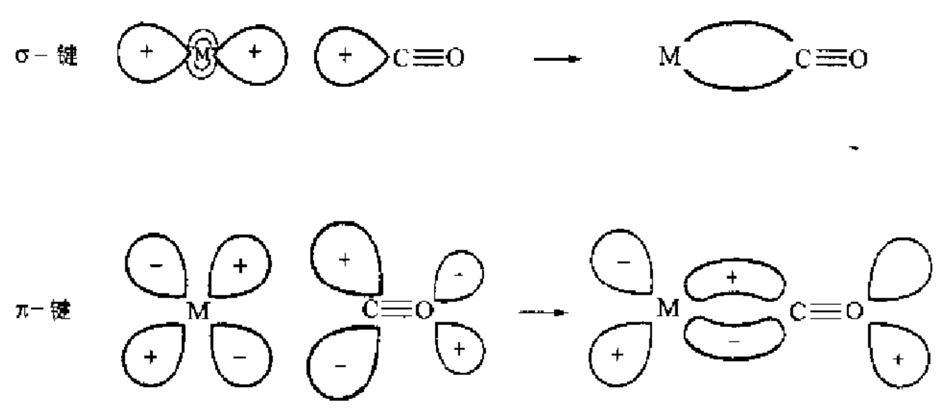


图 7.3.9 在金属羰基化合物中的 σ 和 π 成键作用

CO 伸缩振动模式的鉴定及其活性的测定可按常规的群论技术去完成。现以具有 D_{3h}对称性的三方双锥结构的 $Fe(CO)_5$ 为例说明。在这分子中包括 5 个 CO 伸缩振动的表示，Γ_{CO}。按对称操作可得：

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	
Γ_{CO}	5	2	1	3	0	3	$=2A_1'+A_2''+E'$

$$\Gamma_{CO}[Fe(CO_5)] = 2A_1'(R) + A_2''(IR) + E'(IR/R) \qquad (7.3.11)$$

所以在红外和拉曼谱中分别有 2 种和 3 种伸缩振动谱带。在 $Fe(CO)_5$ 分子中，CO 伸缩模式及其频率示于图 7.3.10 中。

对于具有 T_d 对称性的四面体羰基配合物 $M(CO)_4$，可直接地将 CO 伸缩振动的表示写出：

$$\Gamma_{CO}[M(CO)_4] = A_1(R) + T_2(IR/R) \qquad (7.3.12)$$

对于具有 O_h 对称性的八面体羰基配合物 $M(CO)_6$ 则为：

$$\Gamma_{CO}[M(CO)_6] = A_{1g}(R) + E_g(R) + T_{1u}(IR) \qquad (7.3.13)$$

由于羰基配合物的结构和 CO 伸缩振动谱带的数目间有着直接的联系，当用群论方法对每个可能的结构计算出羰基配合物中 CO 伸缩谱带的数目，并和它的光谱进行比较，通常可以直接推断在配合物中 CO 基团的排列。现用一个八面体的 $M(CO)_4L_2$ 配合物的顺式和反式异构体为例说明。对反式异构体，具有 D_{4h} 对称性，可推得：

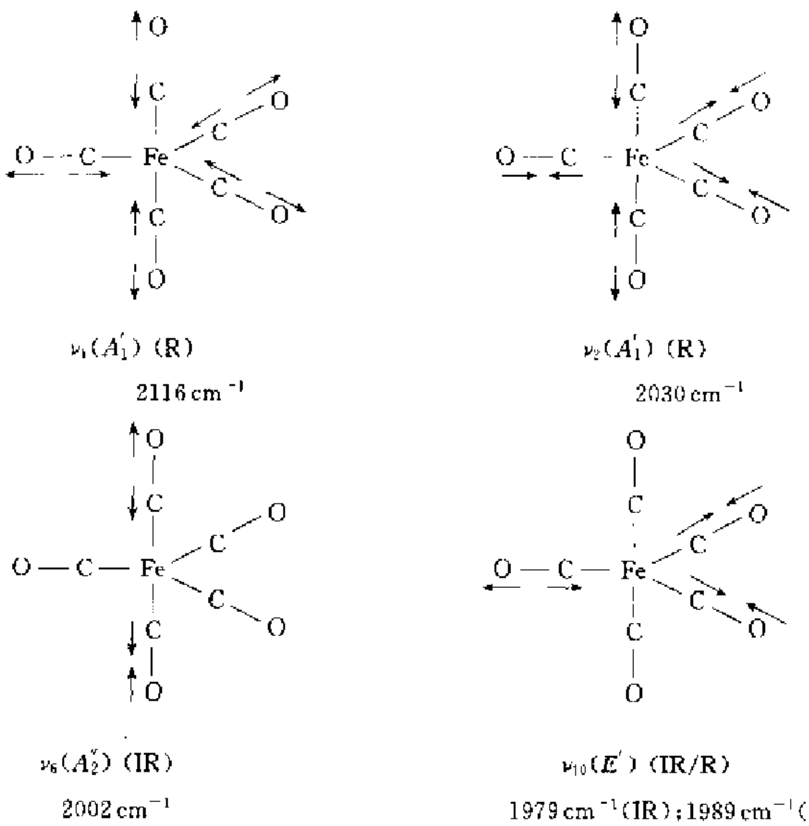


图 7.3.10　$Fe(CO)_5$ 分子中 CO 伸缩振动模式及其频率[对 $\nu_{10}(E')$ 仅示出一个组分]

$$\Gamma_{CO}[反式\text{-}M(CO)_4L_2] = A_{1g}(R) + B_{1g}(R) + E_u(IR) \qquad (7.3.14)$$

所以在拉曼谱中有两种 CO 的伸缩振动谱带，而红外谱只有一种。对 C_{2v} 对称性的顺式异构体，

可推得：

$$\Gamma_{CO}[\text{顺式-M(CO)}_4\text{L}_2] = 2A_1(\text{IR/R}) + B_1(\text{IR/R}) + B_2(\text{IR/R}) \qquad (7.3.15)$$

所以有 4 种红外和拉曼同时发生的谱带。当 M 为 Mo 而 L 为 PCl_3 时，反式异构体就只有一个红外伸缩振动谱带，而顺式异构体有 4 个。这些结果归纳在图 7.3.11 中。图中还示出 CO 的伸缩振动模式。由图可见，它显现出顺式异构体两个 A_1 模式并不强烈地耦合。同样，这两个实例也反映出高对称分子有较少的红外活性谱带的一般规则。

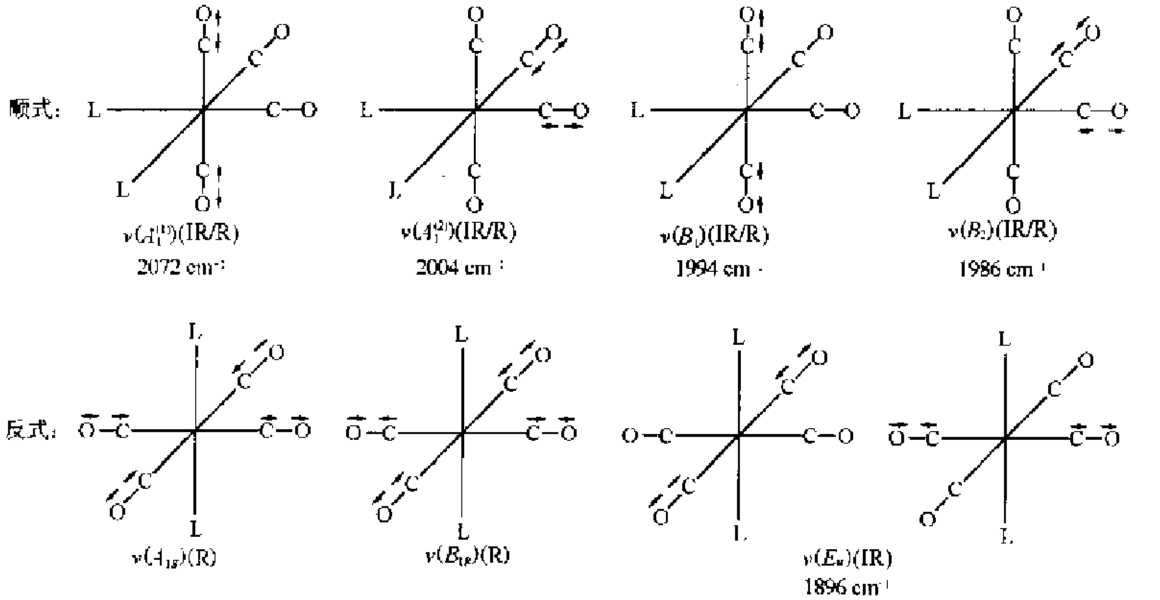


图 7.3.11 顺式-和反式-[$Mo(CO)_4(PCl_3)_2$]的 CO 振动模式及其红外谱带

在有些情况下，两种异构体的 CO 伸缩振动谱带有着相同的数目，但它们仍可以根据谱带的相对强度区分开来。今以(A)顺式-和(B)反式-[$(\eta^5-C_5H_5)Mo(CO)_2PPh_3(C_4H_6O)]^+$的光谱为例。这两个离子的结构式及其红外光谱示于图 7.3.12 中。在这两个谱图中，两个谱带均为(1)对称的和(2)反对称的 CO 伸缩振动模式。在前一个例子(A)顺式-$Mo(CO)_4(PCl_3)_2$，对称伸缩(1)具有略高的能量。而强度比(A)和(B)不同，起因于两个 CO 基团间的夹角不同。

有关伸缩振动模式的偶极矢量 $\vec{R}$ 是两个独立的 CO 基团偶极的简单的和或差。由于对称(symmetrical)和不对称(asymmetrical)伸缩的强度分别正比于 $\vec{R}_s^2$ 和 $\vec{R}_a^2$。这两个强度之比可简单表达为：

$$\frac{I(1)}{I(2)} = \frac{\vec{R}_s^2}{\vec{R}_a^2} = \frac{(2\vec{r}\cos\theta)^2}{(2\vec{r}\sin\theta)^2} = \cot^2\theta \qquad (7.3.16)$$

式中 2θ 是由两个 CO 基团所夹的角度。在图 7.3.12 图谱(A)中，$\frac{I(1)}{I(2)}=1.44$，2θ 为 79°，这表明这个图谱应为顺式异构体。在图谱(B)中，$\frac{I(1)}{I(2)}=0.32$，2θ 为 120°，表明这个图谱为反式异构体。

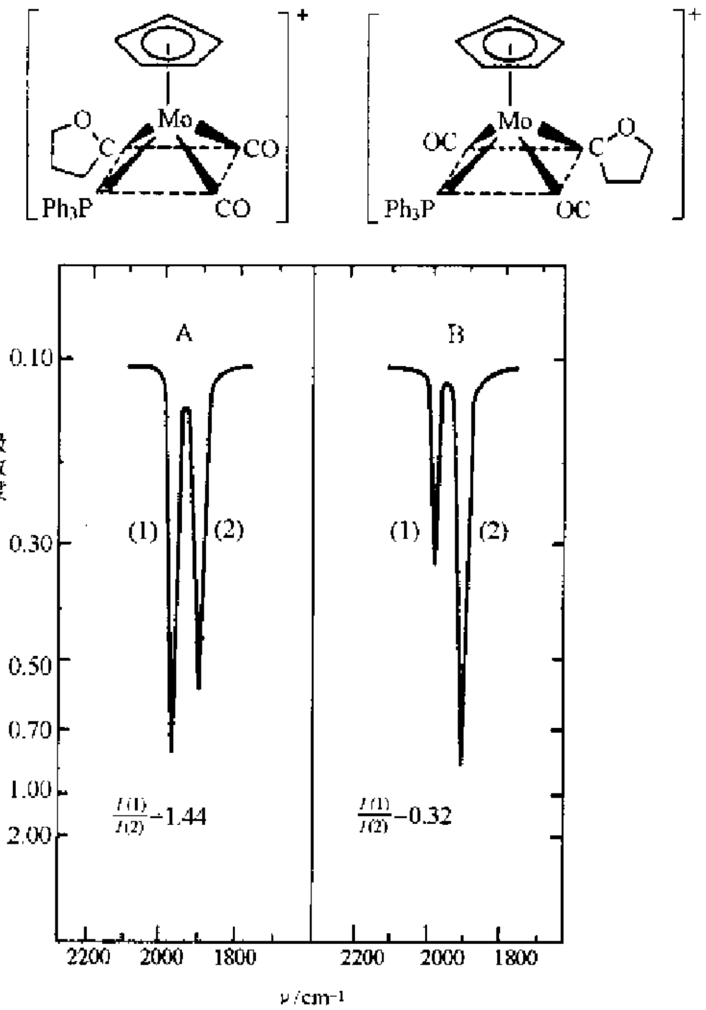


图 7.3.12 (A)顺式和(B)反式-$[(\eta^5-C_5H_5)Mo(CO)_2PPh_3C_4H_6O]^+$的 CO 伸缩振动谱带及其相对强度

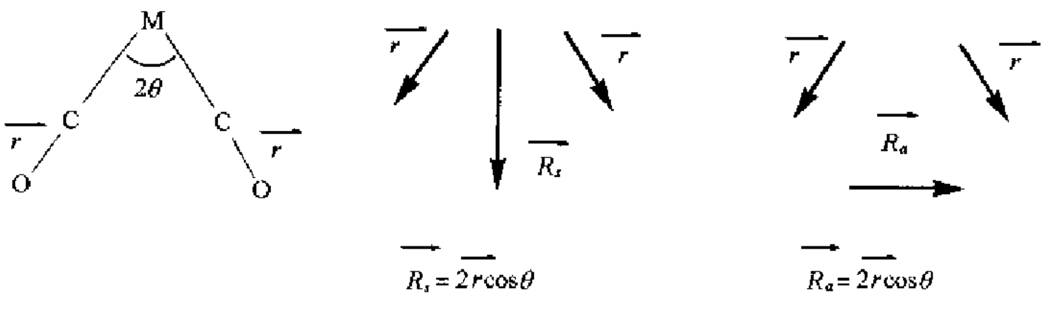
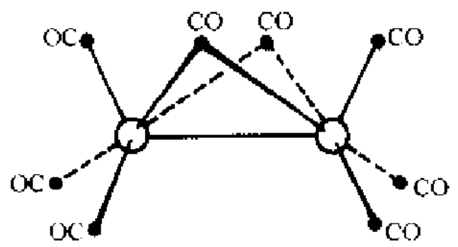
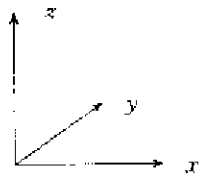


图 7.3.13 在 $M(CO)_2$ 部分中,两个独立的 CO 偶极子($\vec{r}$)怎样结合成偶极矢量 $\vec{R}$的图形

(如图所示,有两种组合的方法,因而有两个 $\vec{R}$: $\vec{R}_s$和 $\vec{R}_a$)

在多核羰基配合物中,羰基和多个金属配位,CO 配体有两种不同的方法和金属成键。除已讨论到的端接形式外,还有桥式,即一个羰基和两个金属结合(有时还多于两个)。对于桥式,假定一个 CO 基团给每个金属原子提供一个电子,同样,两个金属原子也反馈电子给 CO 配体,因而它比端接羰基降低了振动频率。实际上,大多数桥式羰基的吸收带范围在 1700~1860 cm^{-1}。今以 $Co_2(CO)_8$ 为例,在固态时它具有 C_{2v}对称性的结构如下:





为了推引 CO 伸缩振动模式，可将桥接和端接分开推引如下：

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
$(\Gamma_{CO})_b$	2	0	0	2
$(\Gamma_{CO})_t$	6	0	2	0

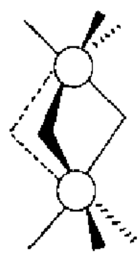
$$(\Gamma_{CO})_b[Co_2(CO)_8] = A_1(IR/R) + B_2(IR/R) \quad (7.3.17)$$

$$(\Gamma_{CO})_t[Co_2(CO)_8] = 2A_1(IR/R) + A_2(R) + 2B_1(IR/R) + B_2(IR/R) \quad (7.3.18)$$

所以在红外光谱中有 7 个伸缩谱带，和实验观察一致。端接的 CO 伸缩频率为 2075，2064，2047，2035 和 2028 cm^{-1}，两个桥接 CO 伸缩峰处在 1867 和1859 cm^{-1}。

作为最后一个例子，研究高对称的 $Fe_2(CO)_9$，它具有 D_{3h}对称性，如下图所示。CO 伸缩振动模式的对称性可推引于下：

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
$(\Gamma_{CO})_b$	3	0	1	3	0	1
$(\Gamma_{CO})_t$	6	0	0	0	0	2



$$(\Gamma_{CO})_b[Fe_2(CO)_9] = A_1'(R) + E'(IR/R) \quad (7.3.19)$$

$$(\Gamma_{CO})_t[Fe_2(CO)_9] = A_1'(R) + A_2''(IR) + E'(IR/R) + E''(R) \quad (7.3.20)$$

所以应有 3 种红外谱带：2066(A_2'')，2038(E'，端接)和 1855 cm^{-1}(E'，桥接)。

在上述例子中，纯粹用对称性判断从振动光谱中获得有关结构和键的信息的类型。很明显，定性的处理有它的局限性，例如不能对观察到的振动谱带进行可靠的指认。进行精确的工作，则必须用定量的方法，而这超出了本书的范围。

7.3.4 苯和相关化合物的振动光谱

1. 苯的振动光谱

有机化学家证明苯分子的结构具有 D_{6h}的对称性，是通过合成所有可能的 2 个，3 个和 4 个等取代基的衍生物。利用物理的方法，应用 X 射线和中子衍射、NMR 以及振动光谱等也可得同样的结论。下面讨论借助群论，诠释实验的 IR 和 Raman 光谱数据。

苯分子对称元素的位置示于图 7.3.14 中。根据对称元素的排布，苯分子的正则振动列于表 7.3.8 中。

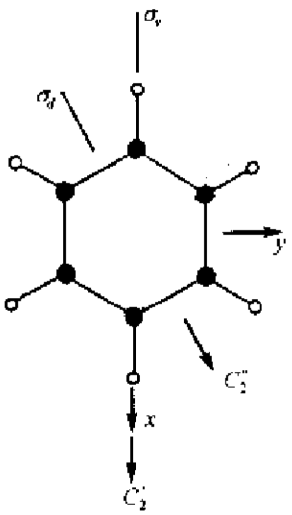


图 7.3.14 苯分子中对称元素的位置

表 7.3.8 苯分子的正则振动

D_{6h}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C'_2$	$3C''_2$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$
$\Gamma(N_u)$	12	0	0	0	4	0	0	0	0	12	0	4
Γ_{3N}	36	0	0	0	−4	0	0	0	0	12	0	4
Γ_{trans}	3	2	0	−1	−1	−1	−3	−2	0	1	1	1
Γ_{rot}	3	2	0	−1	−1	−1	3	2	0	−1	−1	−1
Γ_{vib}	30	−4	0	2	−2	2	0	0	0	12	0	4

$$\Gamma_{vib}=2A_{1g}+A_{2g}+2B_{2g}+E_{1g}+4E_{2g}+A_{2u}+2B_{1u}+2B_{2u}+3E_{1u}+2E_{2u}$$

（维数＝3×12－6＝30）

观察到的 IR 和 Raman 活性振动所期望的数目分别为 4（A_{2u}和 $3E_{1u}$）和 7（$2A_{1g}$，E_{1g}和 $4E_{2g}$）。苯的 20 个正则振动示于图 7.3.15 中。图中还标出 IR 和 Raman 活性振动模式及其所观察到的频率。图中 ν(CH)代表包括主要的 C—H 键的伸缩正则模式，δ 和 π 分别说明是在平面内和平面外的变形。对于每一个二重简并振动，如 E_{1g}，则只示出一种组分，而略去等当的另一种。

如果只考虑苯分子碳骨架的振动它包含的 6 个 C 原子的表示 Γ_C 可推导如下：

$$\Gamma_C=A_{1g}+B_{2g}+2E_{2g}+B_{1u}+B_{2u}+E_{1u}+E_{2u}$$

（维数＝3×6－6＝12）

包含 C—C 伸缩振动的正则模式，可用 6 个 C—C 键为基推导。同样，对 6 个 C—H 键的表示 Γ_{C-H} 也可按相同的方法推出。

D_{6h}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C'_2$	$3C''_2$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$
Γ_{C-C}	6	0	0	0	0	2	0	0	0	6	2	0
Γ_{C-H}	6	0	0	0	2	0	0	0	0	6	0	2

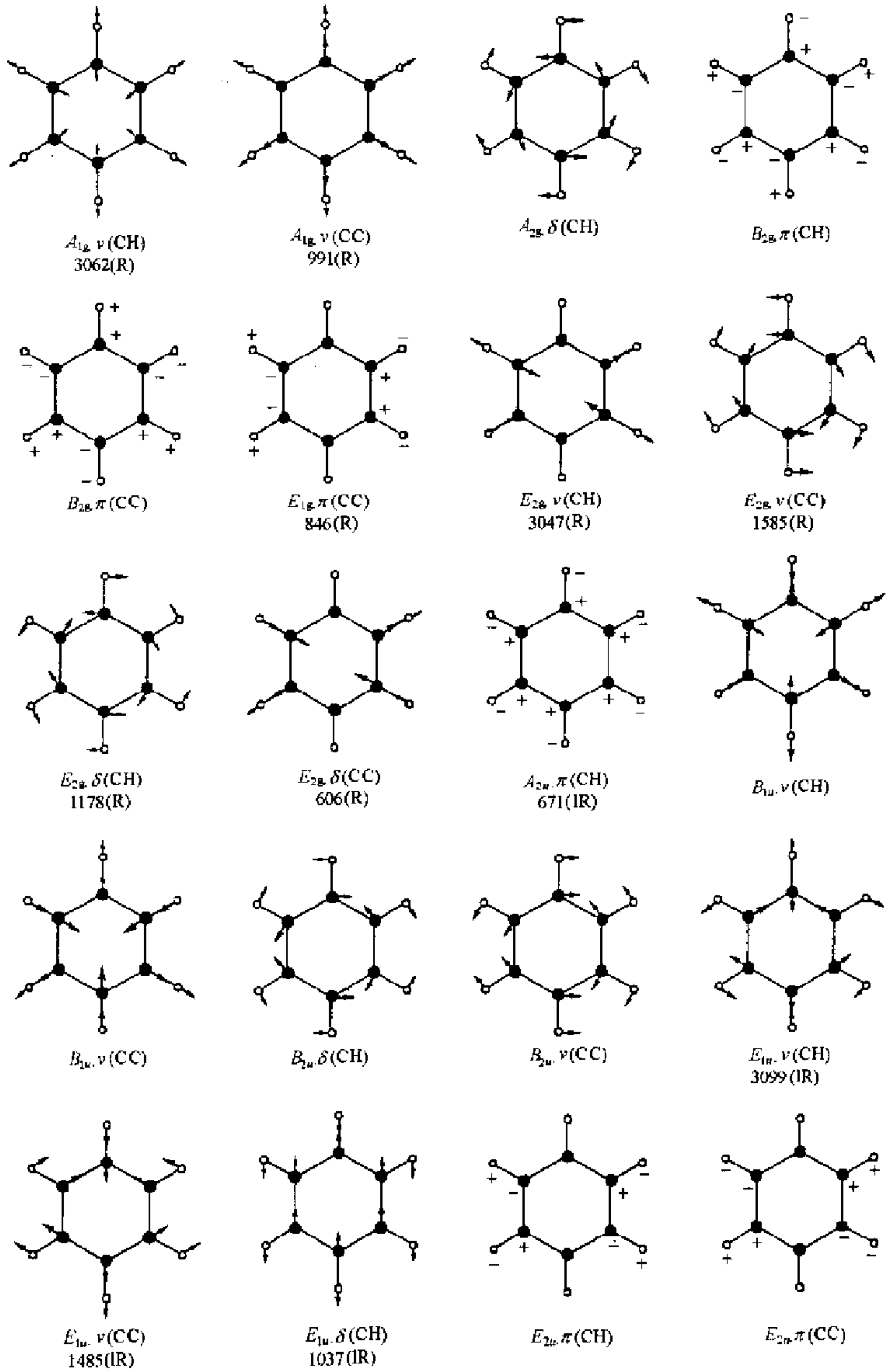


图 7.3.15　苯分子的 20 个正则振动模式，标出光谱活性模式和观察到的频率

$\Gamma_{C-C} = A_{1g} + E_{2g} + B_{2u} + E_{1u}$

$\Gamma_{C-H} = A_{1g} + E_{2g} + B_{2u} + E_{1u}$

为了推引包含处在分子平面中原子的运动[$\Gamma_{vib}(x,y)$]和分子平面外的运动[$\Gamma_{vib}(z)$]的正则模式，可按下表进行。

D_{6h}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C'_2$	$3C''_2$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$
$\Gamma(N_0)$	12	0	0	0	4	0	0	0	0	12	0	4
$\Gamma_{3N}(x,y)$	24	0	0	0	0	0	0	0	0	24	0	0
$\Gamma_{trans}(x,y)$	2	1	−1	−2	0	0	−2	−1	1	2	0	0
$\Gamma_{rot}(z)$	1	1	1	1	−1	−1	1	1	1	1	−1	−1
$\Gamma_{vib}(x,y)$	21	−2	0	1	1	1	1	0	−2	21	1	1

分子质心的 x,y 坐标的表示 $\Gamma_{trans}(xy)$ 等于 E_{1u}，分子绕主轴转动的表示 $\Gamma_{rot}(z)$ 则为 A_{2g}，$\Gamma_{3N}(x,y)$ 是分子中全部原子的 x 和 y 坐标的表示。因此：

$\Gamma_{vib}(x,y) = 2A_{1g} + A_{2g} + 4E_{2g} + 2B_{1u} + 2B_{2u} + 3E_{1u}$

（维数 = 21）

$\Gamma_{vib}(z) = \Gamma_{vib} - \Gamma_{vib}(x,y)$

$= 2B_{2g} + E_{1g} + A_{2u} + 2E_{2u}$

（维数 = 30 − 21 = 9）

观察到的苯的 IR 和 Raman 光谱示于图 7.3.16 中。两条全对称(A_{1g}) Raman 谱线是极化的，可预计它和去极化的比值 $\rho < 3/4$，而其他均为 $\rho = 3/4$。注意附加的弱的谱带也出现：它们是由泛频(第一泛频具有加倍的频率)、差频(从一种正则模式转到另一种)和合频(两个正则模式同时激发)产生，不再在此讨论。

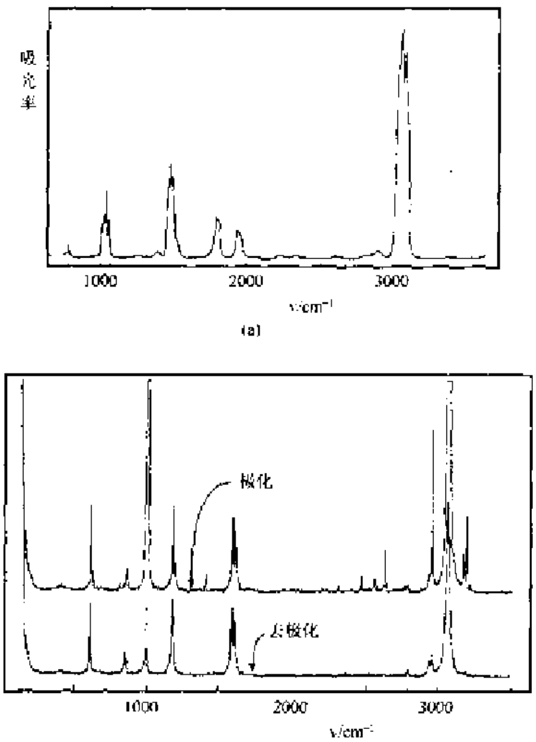


图 7.3.16 苯的(a)IR 和(b)Raman 光谱

2. $C_6O_6^{2-}$ 的振动光谱

$C_6O_6^{2-}$ 和苯是同构体，所以它的振动光谱可按照和苯同样的方式进行分析，如表 7.3.9 所示。表中 20 个正则模式的次序和图 7.3.15 相同。

表 7.3.9 $C_6O_6^{2-}$ 的正则振动

正则模式	对称类	选律	频率/cm^{-1}			描述
			IR	Raman	计算值	
ν(CO)	A_{1g}	Raman(Pol.)		1669	1594	对称的 CO 伸缩
ν(CC)	A_{1g}	Raman(Pol.)		553	580	碳环整体膨胀收缩(呼吸)
δ(CO)	A_{2g}	非活性			854	面内 CO 弯折(面内环扭曲)
π(CO)	B_{2g}	非活性			—	环弯曲
π(CC)	B_{2g}	非活性			—	面外 CO 弯折
π(CC)	E_{1g}	Raman		未观察到	—	面外环弯曲
ν(CO)	E_{2g}	Raman		1546	1562	CO 伸缩
ν(CC)	E_{2g}	Raman		1252	1222	CC 伸缩
δ(CO)	E_{2g}	Raman		436	420	面内 CO 弯折
δ(CC)	E_{2g}	Raman		346	339	面内环变形
π(CO)	A_{2u}	IR	235		—	面外 CO 弯折
ν(CO)	B_{1u}	非活性			1551	CO 伸缩
ν(CC)	B_{1u}	非活性			489	面内环变形
δ(CO)	B_{2u}	非活性			451	面内 CO 弯折
ν(CC)	B_{2u}	非活性			1320	CC 伸缩
ν(CO)	E_{1u}	IR	1449		1587	CO 伸缩
ν(CC)	E_{1u}	IR	1051		1031	CC 伸缩
δ(CO)	E_{1u}	IR	386		340	面内 CO 弯折
π(CO)	E_{2u}	非活性			—	面外 CO 弯折
π(CC)	E_{2u}	非活性			—	面外环弯形

3. 二苯金属络合物的振动光谱

二苯铬，$Cr(C_6H_6)_2$，是具有 D_{6h} 对称性的三明治式结构，它的 69 个(3×25−6)正则振动可分类如下：

$$\Gamma_{vib}=4A_{1g}+A_{2g}+2B_{1g}+4B_{2g}+5E_{1g}+6E_{2g}+2A_{1u}+4A_{2u}+4B_{1u}+2B_{2u}+6E_{1u}+6E_{2u}$$

其中，15 个($4A_{1g}$，$5E_{1g}$和 $6E_{2g}$)振动为 Raman 活性

10 个($4A_{2u}$和 $6E_{1u}$)振动为 IR 活性。

表 7.3.10 列出几个 ⅥA 族元素的二苯金属络合物的 10 个 IR 频率，其中包括环的歪斜，$\nu(M-C_6H_6)$和 $\delta(C_6H_6\text{-}M\text{-}C_6H_6)$。

表 7.3.10　二苯金属络合物的 IR 谱带(单位:cm^{-1})

络合物	ν(CH)		ν(CC)	δ(CH)	ν(CC)	π(CH)		环歪斜	ν(M—C_6H_6)	δ(C_6H_6—M—C_6H_6)
$Cr(C_6H_6)_2$	3037	—	1426	999	971	833	794	490	459	140
$Cr(C_6H_6)_2^+$	3040	—	1430	1000	972	857	795	466	415	144
$Mo(C_6H_6)_2$	3030	2916	1425	995	966	811	773	424	362	—
$W(C_6H_6)_2$	3012	2898	1412	985	963	882	798	386	331	—

4. 低氧化碳(C_3O_2)的振动光谱

低氧化碳,C_3O_2,是一个线性分子(O═C═C═C═O)属 $D_{\infty h}$点群。为了推导活性的正则模式,可将它按子群 D_{2h}推导,然后选出和 $D_{\infty h}$相关联的不可约表示。注意该线性分子只有两个有意义的转动(R_x 和 R_y),推导次序如下:

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
$\Gamma(N_c)$	5	5	1	1	1	1	5	5
Γ_{3N}	15	−5	−1	−1	−3	1	5	5
$\Gamma_{trans}(=B_{1u}+B_{2u}+B_{3u})$	3	−1	−1	−1	−3	1	1	1
$\Gamma_{rot}(=B_{2g}+B_{3g})$	2	−2	0	0	2	−2	0	0
Γ_{vib}	10	−2	0	0	−2	2	4	4

$$\Gamma_{vib}=2A_g+B_{2g}+B_{3g}+2B_{1u}+2B_{2u}+2B_{3u}$$

(维数=3×5−5=10)

考虑在 D_{2h}和 $D_{\infty h}$中坐标(x,y,z)和它们的二重积的转换性质,可得下面的相关图:

D_{2h}		$D_{\infty h}$
A_g	z^2	Σ_g^+
B_{2g}	xz	Π_g
B_{3g}	yz	
B_{1u}	z	Σ_u^+
B_{2u}	y	Π_u
B_{3u}	x	

所以在正当的点群 $D_{\infty h}$中,C_3O_2 的正则振动模式为:

$$\Gamma_{vib}=2\Sigma_g^+ + \Pi_g + 2\Sigma_u^+ + 2\Pi_u$$

正则振动模式的图形和观察到的频率,示出于表 7.3.11 中。

表 7.3.11　C_3O_2 的正则振动模式和观察到的频率

对称	频率/cm^{-1}	正则振动模式	活性	振动描述
Σ_g^-	2200		R	对称 C—O 伸缩
Σ_g^-	843		R	对称 C—C 伸缩
Σ_u^-	2290		IR	反对称 C—O 伸缩
Σ_u^+	1570		IR	反对称 C—C 伸缩
Π_g	586		R	对称弯曲
Π_u	637		IR	反对称 C—C—C 弯曲
Π_u	557		IR	反对称 C—C—O 弯曲

参考文献

[1] Cotton F A. *Chemical Applications of Group Theory*. 3rd ed. New York: Wiley, 1990

[2] Carter R L. *Molecular Symmetry and Group Theory*. New York: Wiley, 1998

[3] Kettle S F A. *Symmetry and Structure: Readable Group Theory for Chemists*. 2nd ed. Chichester: Wiley, 1995

[4] Hargittai I, and Hargittai M. *Symmetry Through the Eyes of a Chemist*. 2nd ed. New York: Plenum, 1995

[5] Davison G. *Group Theory for Chemists*. London: Macmillan, 1991

[6] Harris D C, and Bertolucci M D. *Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*. New York: Oxford University Press, 1978

[7] Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 5th ed. Part A and Part B. New York: Wiley, 1997

[8] Kim S K. *Group Theoretical Methods and Application to Molecules and Crystals*. Cambridge: Cambridge University Press, 1999

第八章　配位化合物中的化学键

配位化合物简称配合物，又称为金属络合物或络合物。它们通常含有一个中心金属原子或正离子，被几个称为配位体的小分子或负离子所包围。一个金属络合物可能是一个正离子或负离子，或不带电荷的分子，由中心原子和配位体荷电的总和而定。为了描述这些化合物的化学键，常用两种理论模型：第一种是晶体场理论，它假定金属离子(或原子)和配位体之间的相互作用是离子键，即纯的静电作用；第二种是分子轨道理论，它假定金属原子和配位体间的相互作用是共价键。本章讨论这两种理论模型，并将它们加以比较。

8.1　晶体场理论

8.1.1　八面体和四面体配合物 d 轨道能级的分裂

为了考虑中心原子和周围配位体之间的静电作用，晶体场理论示出金属原子的电子怎样受到配位体电荷的影响。首先考虑金属离子 M^{m+} 被 6 个按高对称的八面体排列的配位体配位的情况，如图 8.1.1 所示。若金属离子有一粒 d 电子，在配位体不存在时，这个电子可以等同地占据 5 个简并 d 轨道中的任意一个。但是，当存在八面体排列的配位体时，d 轨道不再是简并状态，或者说能级高低已不等同。特别是如图 8.1.2 所示，d_{z^2}和 $d_{x^2-y^2}$轨道的叶瓣直接指向配位体，而 d_{xy}，d_{yz}和 d_{xz}轨道的叶瓣却指向配位体的间隙。当配位体荷负电时，d_{xy}，d_{yz}和 d_{xz}轨道将会比其他两个轨道有利于电子的占据。从配位体的排列看，d_{xy}，d_{yz}和 d_{xz}轨道有着相同的电子占据的条件，因此它们是简并轨道。另一方面，d_{z^2}和 $d_{x^2-y^2}$轨道被电子占据的可能性较少。若将 d_{z^2}轨道看作由 $d_{z^2-x^2}$和 $d_{z^2-y^2}$两个轨道线性组合而得，即

$$d_{z^2} = N(d_{z^2-x^2} + d_{z^2-y^2})$$

这种判断就更明显。因此在一个八面体配合物中，d_{z^2}和 $d_{x^2-y^2}$形成一对简并的轨道，它们的能级应高于 d_{xy}，d_{yz}和 d_{xz}。

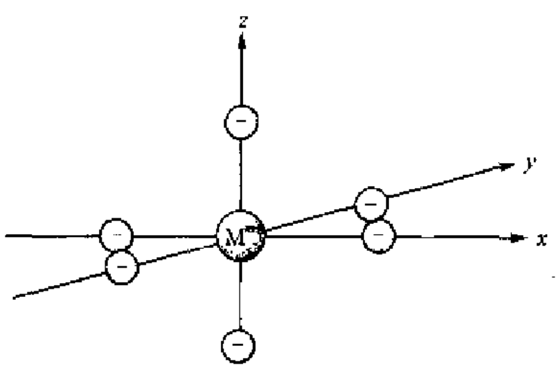


图 8.1.1　ML_6 八面体配位的坐标

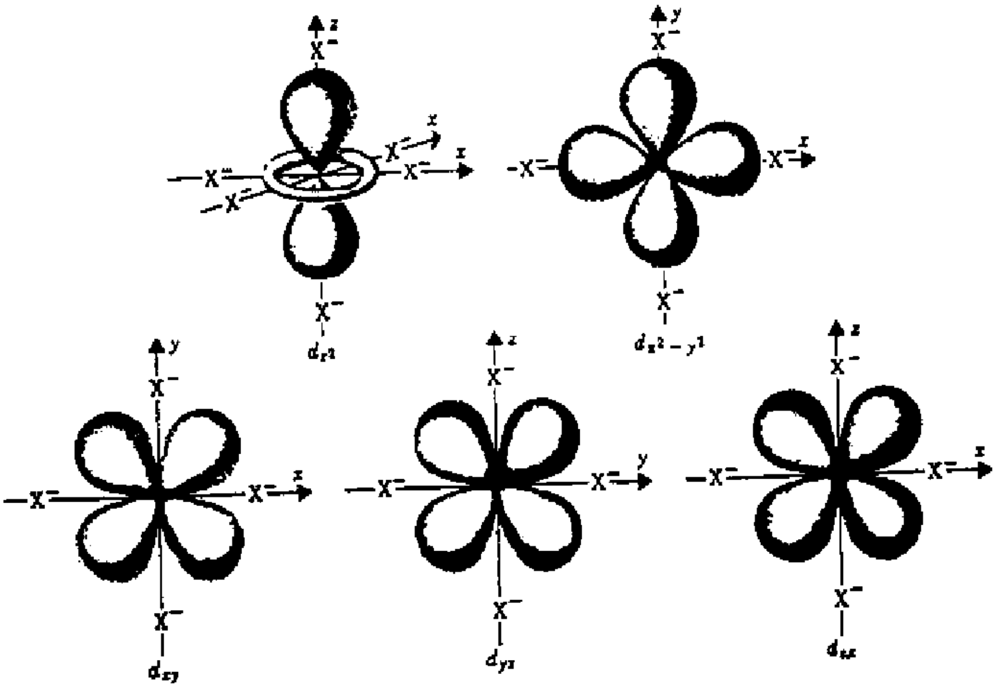


图 8.1.2　八面体配合物中五个 d 轨道的电荷分布图

用相似的方法，不难看出当一个金属离子被 4 个按四面体排列的配位体配位时，d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 则比 d_{xy}，d_{yz} 和 d_{xz} 有利于电子占据。图 8.1.3 和 8.1.4 示出 ML_4 四面体配合物的配位状况。

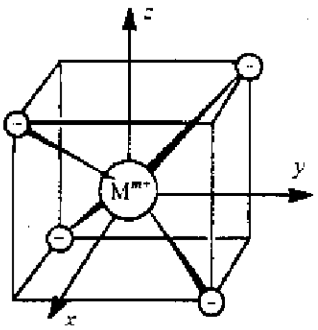


图 8.1.3　ML_4 四面体配合物的坐标

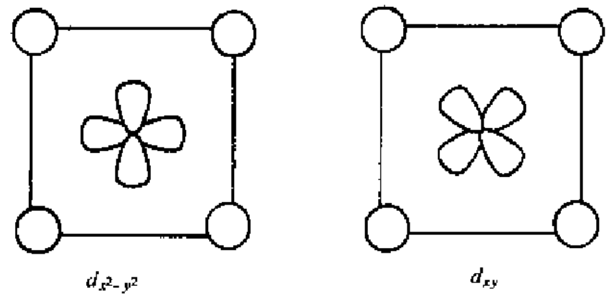


图 8.1.4　ML_4 四面体配合物中 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{xy} 轨道和配位体的几何排布沿 z 轴投影图（带阴影的球表示下面两个配位体，白球代表上面两个配位体）

图 8.1.5 示出八面体和四面体配位化合物中金属原子 d 轨道能级的分裂状况。从图(a)中可见到在一个八面体配合物中，d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 这一对轨道结合在一起称为 e_g 轨道，而 d_{xy}，d_{yz} 和 d_{xz} 轨道合称 t_{2g} 轨道。这两组轨道间的能级差称为 Δ_o，下标"o"是表示八面体。为了保持分裂前后 d 轨道的重心不变，即一组轨道（在这里是 t_{2g} 轨道）能量降低，而由另一组轨道（这里是 e_g 轨道）能量升高来补偿。t_{2g} 轨道比分裂前低 $\frac{2}{5}\Delta_o$，而 e_g 轨道比分裂前高 $\frac{3}{5}\Delta_o$。

图 8.1.5(b)表示四面体配合物的情况，这时 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 这组轨道称为 e 轨道，d_{xy}，d_{yz} 和 d_{xz} 这组轨道则称为 t_2 轨道，两组轨道的能量差为 Δ_t，下标"t"表示四面体。同样，维持轨道能级

高低的重心不变的条件，t_2 轨道处在比分裂前高 $\frac{2}{5}\Delta_t$，而 e 轨道处在比分裂前低 $\frac{3}{5}\Delta_t$ 处。当八面体配合物和四面体配合物的金属离子、配位体和金属原子与配位原子间的距离相同时，可以推导出：

$$\Delta_t = \frac{4}{9}\Delta_o \tag{8.1.1}$$

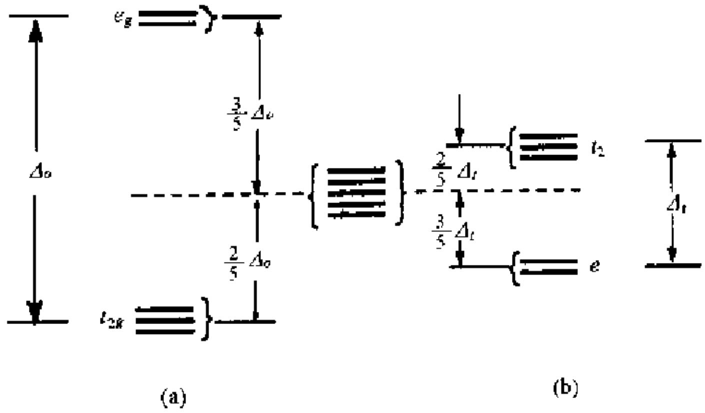


图 8.1.5　八面体配合物(a)和四面体配合物(b)中金属原子 d 轨道能级的分裂

由于晶体场理论是一种较粗略的模型，很少准确地用到这样的关系，但是它具有启发性和合理性，帮助理解四面体场的分裂能的大小，通常 Δ_t 大约是八面体场 Δ_o 的一半。

当用量子力学按晶体场理论进行准确计算处理时可得：

$$\Delta_o = 10Dq \tag{8.1.2}$$

式中

$$D = 35Z/4a^5 \quad \text{（原子单位）} \tag{8.1.3}$$

$$q = \frac{2}{105}\int_0^\infty R_{nd}^2 r^4 r^2 dr = \frac{2}{105}\langle r^4 \rangle \tag{8.1.4}$$

Z 为每个配位体所带的电荷，a 是金属原子和配位原子的距离，R_{nd}是金属原子中 nd 轨道的径向函数。晶体场分裂能 Δ_o 或 $10Dq$ 很少是直接计算测定，通常是从光谱测量中推引得到。

在此之前，没有讨论到 f 轨道。为了了解七重简并的 f 轨道在八面体和四面体晶体场中能级如何分裂，首先需要考虑 f 轨道的形状。表达 f 轨道有多种方法，在图 8.1.6 中示出两组："通用组"和"立方组"。若用于八面体和四面体晶体场时，"立方组"更为适用。

在一个八面体场中，f 轨道上的一个电子，当它按照图 8.1.7 方式排布时，当配位体处在直角坐标轴上，(或立方体的面心上)，t_{1u}轴道(即 f_{x^3}，f_{y^3}，f_{z^3}轨道，现简写为 x^3，y^3，z^3，下同)有叶瓣直接指向配位体，这些轨道具有最高能量。另一方面，a_{2u}轨道(即 xyz 轨道)的叶瓣指向立方体的顶角，所以具有最低能量。其余的轨道 $z(x^2-y^2)$，$y(z^2-x^2)$，$x(z^2-y^2)$(或集体地以 t_{2u} 轨道表示)，则指向立方体棱边的中点，这些轨道的能量较 t_{1u}轨道的能量低，而又较 a_{2u}的高，可示意地表示在图 8.1.7 的右边。注意，在一中心对称体系中，f 轨道具有 u 对称性。

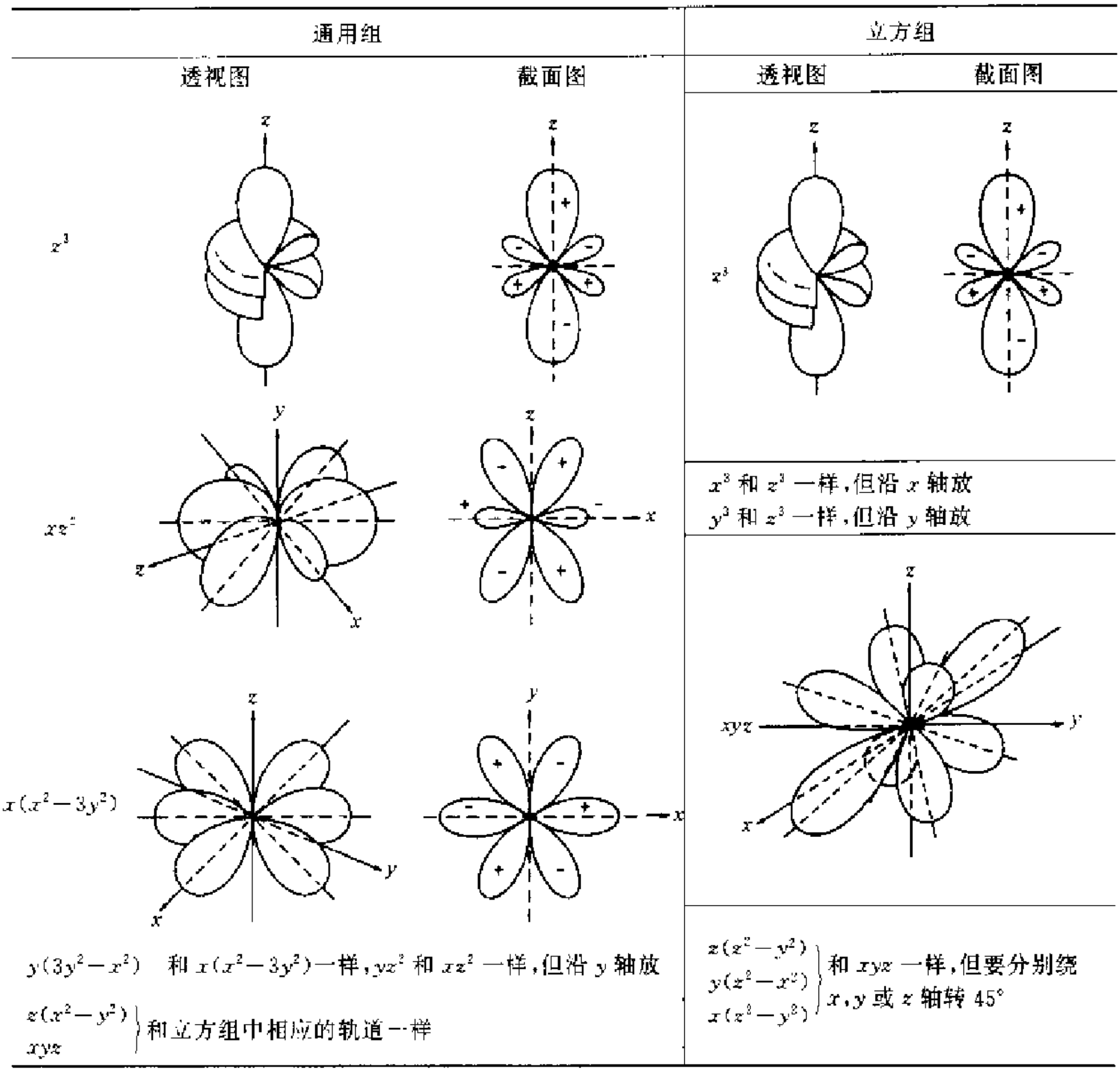


图 8.1.6　f 轨道的形状

[z^3 透视图中，为了清楚起见，切出一个截面示出两个轴环的形状。立方组中用虚线隔成三组：x^3, y^3 和 z^3 属 t_{1u}；xyz 属 a_{2u}；$z(x^2-y^2)$, $y(z^2-x^2)$ 和 $x(z^2-y^2)$属 t_{2u}]

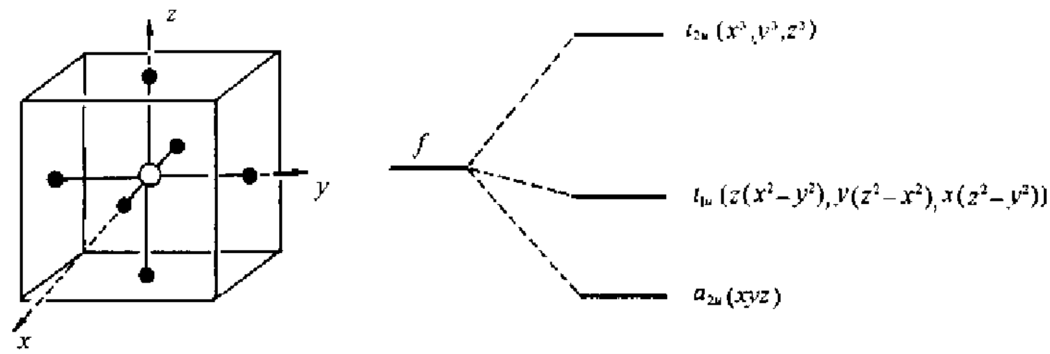


图 8.1.7　八面体晶体场中 f 轨道能级的分裂

（配位体处在立方体面的中心）

在四面体晶体场中，按和八面体场相似的分析，可以引出它的能级的分布当如图 8.1.8 右边所示。这时最低能级轨道是三重简并的 t_1 轨道(x^3, y^3, z^3)。a_1 轨道(xyz)能级最高。三重简并的 t_2 轨道[$z(x^2-y^2), y(z^2-x^2), x(z^2-y^2)$]能级高度处于中间。同样，四面体配位化合物中能隙的宽度要比八面体配合物小。由于四面配合物已不再是中心对称的体系，所以就没有必要再加下标 g 和 u 的区分。

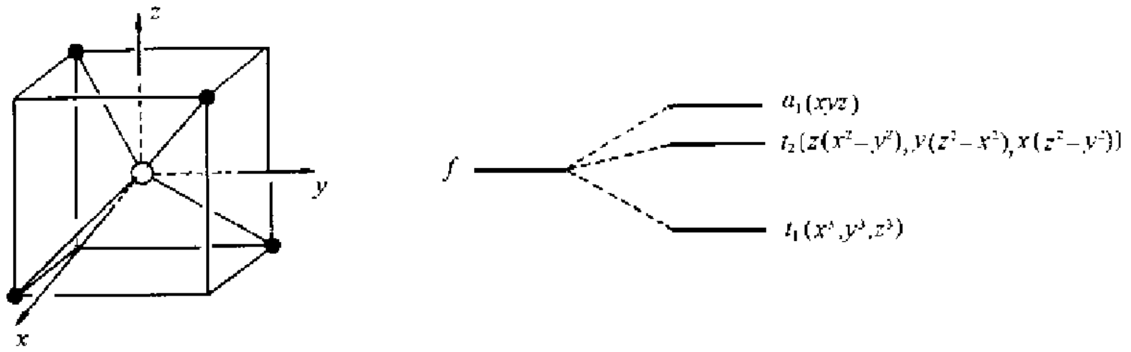


图 8.1.8　四面体晶体场中 f 轨道能级的分裂

(配位体交替地处在立方体的 4 个顶角上)

8.1.2　光谱化学系列，高自旋和低自旋配合物

本节简单地考虑影响晶体场分裂能 Δ_o(或 $10Dq$)的大小的因素。在一般情况下，Δ_o 随着金属原子在元素周期表中的周期数的增加而加大，即第 4 周期<第 5 周期<第 6 周期。Δ_o 也随着金属离子荷电的数量的增加而加大，即 $M^{2+} < M^{3+} < M^{4+}$。对于配位体对 Δ_o 的影响。可按下列光谱化学系列的次序考虑 Δ_o 的增加：

$I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < NO_3^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < NCS^- < CH_3CN < NH_3$
$< en(H_2N—CH_2—CH_2—NH_2) < dipy < phen < NO_2^- < CN^- < CO$

这个系列的次序很难用点电荷模型加以解析。例如中性的配位体 CO 具有最高的 Δ_o 等。但是这个系列的次序却可以用金属离子和配位体间的共价键相互作用合理地予以解释。

借助于电子层构建原理和 Hund 规则，可以根据八面体场中能级的分裂给出某个八面体配合物基态时的电子组态，如图 8.1.6 所示。对于 $d^1 \sim d^3$ 和 $d^8 \sim d^{10}$ 配合物，基态时只有一种电子组态，它们分别为：

$$t_{2g}^1, t_{2g}^2, t_{2g}^3, t_{2g}^6e_g^2, t_{2g}^6e^3 \text{ 和 } t_{2g}^6e_g^4$$

但是对于 $d^4 \sim d^7$ 配合物，则有高自旋和低自旋两种电子组态。在高自旋配合物中分裂能(Δ_o)小于成对能，这时电子多占 t_{2g} 和 e_g 轨道，而避免电子成对。对低自旋配合物，分裂能大于成对能，这时电子成对地优先占据 t_{2g} 轨道，直至填满 t_{2g} 轨道后再占据高能级的 e_g 轨道。

对第四周期过渡元素八面体配合物，究竟是属于高自旋还是属于低自旋主要决定于配位体的性质。另一方面，对第五、六周期过渡元素八面体配合物。由于 Δ_o 较大，成对能较小，低自旋较为有利。对于较大的 $4d$ 和 $5d$ 轨道，影响成对能的电子的推斥作用要比较小的 $3d$ 轨道小。

对于四面体配合物，因为分裂能 Δ_t 大约为 Δ_o 的一半，极有利于高自旋组态，实际上，低自

旋的四面体配合物很少见到。

8.1.3 Jahn-Teller 变形和其他晶体场

示于图 8.1.9 中的 14 种八面体配合物的电子组态，在严格的意义上说实际上只存在 5 种。其他 9 种不存在，是由于 Jahn-Teller 变形所引起。按照 H. A. Jahn 和 E. Teller 在 1937 年提出的理论，任何具有简并性电子状态，即具有简并轨道的非线性分子将会产生变形除去简并性。而且若原来的体系具有对称中心对称性，在变形后的体系中依然保持对称中心。由图8.1.9 可以看出，只有 d^3,d^5(HS),d^6(LS),d^8 和 d^{10}有着非简并性的基态，因此这 5 种不会出现 Jahn-Teller 变形。

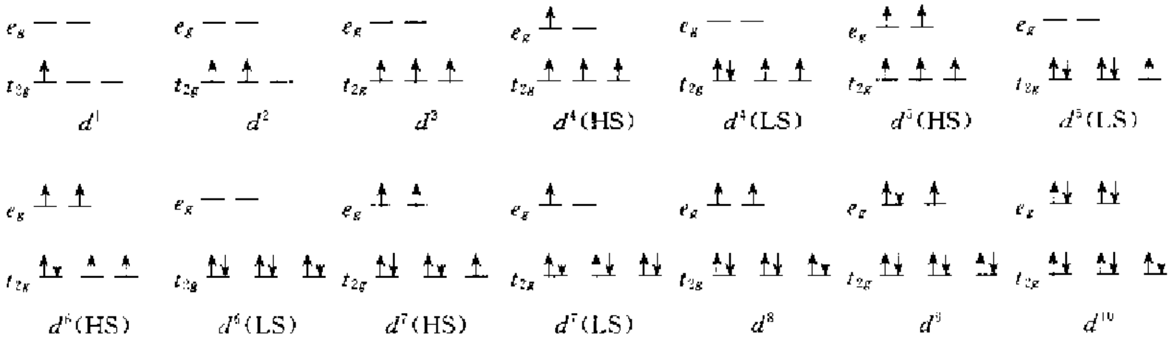


图 8.1.9 具有 d^1～d^{10}的金属离子的八面体配合物的电子组态

（当 Δ_o 小于成对能为高自旋(HS)配合物，而当 Δ_o 大于成对能为低自旋(LS)配合物）

在八面体配合物中，由 t_{2g}轨道发生的 Jahn-Teller 变形较小，而由奇数电子处在 e_g 轨道发生的变形则较大。今以 $d^9(t_{2g}^6 e_g^3)$八面体配合物为例说明。这时轨道的简并性出现在 e_g 轨道。为了保持体系的对称中心对称性，配合物出现四方变形：处在 z 轴上的两个配位体或者受压缩，或者受拉长，而处在 xy 平面上的 4 个配位体保持它们原来的位置不变，如图 8.1.10 所示。一个八面体配合物发生四方变形时，金属离子 d 轨道产生的两种晶体场分裂情况归纳在图 8.1.11中。由此图可清楚看到不论电子组态为 $e_g^4\, b_{2g}^2\, a_{1g}^2\, b_{1g}^1$或是 $b_{2g}^2\, e_g^4\, b_{1g}^2\, a_{1g}^1$在能量上都将比原来的八面体配合物的电子组态 $t_{2g}^6 e_g^3$ 有利。正是这种能量上的稳定性导致 Jahn-Teller 变形。沿 z 轴拉长的熟识的例子是 Cu(Ⅱ)的卤化物 CuX_2。在这些体系中，每个 Cu^{2+} 离子被 6 个卤素离子包围，4 个较短，2 个较长。它们的结构数据示于图 8.1.12。

有关沿 z 轴轴向拉长的轨道分裂图，已示于图 8.1.11 中。如果拉长的键继续拉长，δ_1 和 δ_2 将会继续增大，最后这两个轴上的配位体将移走，而形成四方平面配合物。

大多数四方平面配合物具有 d^8 组态，也有一些为 d^9 组态。实际上所有 d^8 四方平面配合物都是反磁性，而示于图 8.1.13 中的最高轨道 b_{1g}为空轨道。同样，d^8 平面四方形配合物中第 4 周期的过渡金属通常有着强场配位体，这是因为处在 b_{2g}和 b_{1g}间的能隙为 Δ_o，强场配位体将产生大的 Δ_o，而有利于低自旋或反磁性的电子组态。例如 Ni^{2+}离子(d^8 电子组态)和强场配位体形成四方平面配合物，如像 $Ni(CN)_4^{2-}$。对于第五、六周期过渡金属，Δ_o 较大，这时弱场配位体也能形成四方平面配合物，如像 $PtCl_4^{2-}$。

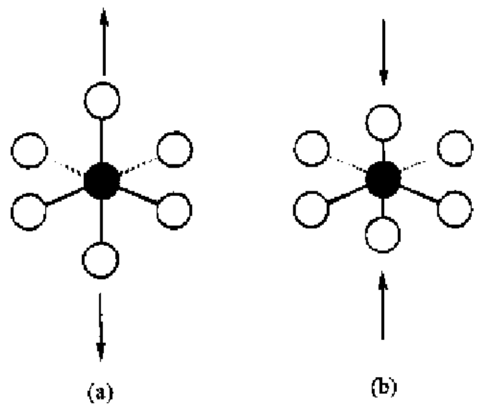


图 8.1.10 一个八面体配合物两种四方变形实例：
（a）沿轴拉长；（b）沿轴压缩，变形后对称中心保留

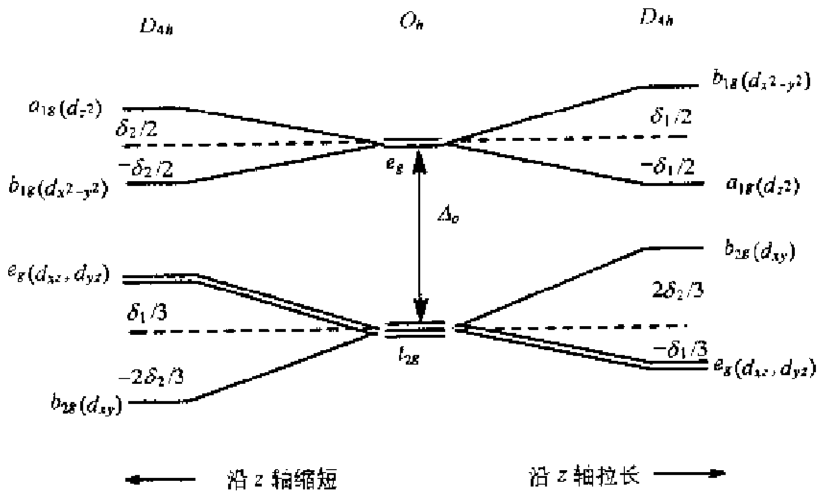
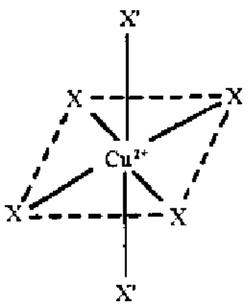


图 8.1.11 两个在 z 轴上的配位体压缩或拉长的四方变形的晶体场分裂，δ_1 显著大于 δ_2



	Cu—X	Cu—X'
X=Cl	230 pm	295 pm
X=Br	240	318
X=F	193	227

图 8.1.12 Jahn-Teller 变形的实例：CuX_2 两个长 Cu—X 键和 4 个短 Cu—X 键

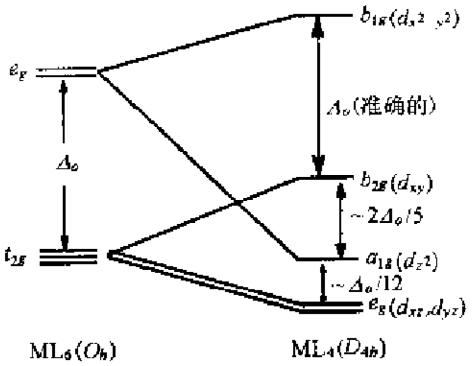


图 8.1.13 八面体 ML_6 和四方平面 ML_4 配合物能级分裂图

8.1.4 光谱项的八面体晶体场分裂

在前面几小节中说明处在八面体晶体场中金属原子的 5 个 d 轨道的能级会产生分裂，形成 t_{2g} 和 e_g 两组。在光谱状态的语言中可以说明 d^1 电子组态的 ^2D 谱项将分别从 t_{2g}^1 和 e_g^1 电子组态分裂成 $^2T_{2g}$ 和 ^2E_g 状态，其余谱项如 F 和 G 怎样从 d^n 电子组态中进行分裂呢？在本节中将讨论在八面体晶体场中这些谱项的分裂。

八面体配合物 ML_6 具有 O_h 对称性，为简单起见以 O 点群进行分析。O 点群只有旋转对称操作和 5 个不可约表示，它的特征标表列于表 8.1.1 中。

表 8.1.1 O 群的特征标表

O	E	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	$8C_3$	$6C_2$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	-1	1	1	-1		
E	2	0	2	-1	0		$(2z^2-x^2-y^2,\ x^2-y^2)$
T_1	3	1	-1	0	-1	$(R_x,R_y,R_z);(x,y,z)$	
T_2	3	-1	-1	0	1		(xy,xz,yz)

为了说明一个八面体晶体场怎样将一个光谱项分裂，首先需要定出一个具有轨道角动量量子数为 L 特征的原子状态进行一个旋转操作的特征标。可以证明，绕 z 轴转动 α 的特征标 χ 为：

$$\chi(\alpha) = \sin\left(L + \frac{1}{2}\right)\alpha \Big/ \sin\frac{\alpha}{2} \tag{8.1.5}$$

在特殊的全同操作中，$\alpha=0$，则可得

$$\chi(\alpha = 0) = 2L + 1 \tag{8.1.6}$$

利用这些公式，可以直接得到在 O 群中对任意 L 值的各种旋转的 χ 值。同时还可以用这些 χ 值作为特征标和 O 群的各种表示推导出不可约表示，并将结果列于表 8.1.2 中。为了说明怎样获得的这些结果，以 $L=3$ 的 F 谱项为例加以说明。从公式(8.1.6)可得

$$\chi(E) = 7 \tag{8.1.7}$$

利用公式(8.1.5)可得：

$$\chi(C_4) = \sin\left(3 + \frac{1}{2}\right)(90°) \Big/ \sin 45° = -1 \tag{8.1.8}$$

$$\chi(C_2) = \sin\left(3+\frac{1}{2}\right)(180^\circ)\Big/\sin 90^\circ = -1 \qquad (8.1.9)$$

$$\chi(C_3) = \sin\left(3+\frac{1}{2}\right)(120^\circ)\Big/\sin 60^\circ = 1 \qquad (8.1.10)$$

将公式(8.1.8)到(8.1.10)的结果组合起来，即可得有关 F 谱项的表示为：

O	E	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	$8C_3$	$6C_2$
$F,L=3$	7	−1	−1	1	−1

按此即可推导出它的不可约表示为 $A_2+T_1+T_2$。注意 F 是来自 d 轨道的电子组态的组合，而 d 轨道是偶函数，因此，在八面体晶体场中从这个谱项分裂的电子态应为 A_{2g}，T_{1g}和 T_{2g}。列于表 8.1.2 的其他结果，可按这相似的方法推得。

表 8.1.2　O 点群中谱项的表示及谱项状态的生成

谱项	L	E	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	$8C_3$	$6C_2$	生成的状态
S	0	1	1	1	1	1	A_1
P	1	3	1	−1	0	−1	T_1
D	2	5	−1	1	−1	1	$E+T_2$
F	3	7	−1	−1	1	−1	$A_2+T_1+T_2$
G	4	9	1	1	0	1	$A_1+E+T_1+T_2$
H	5	11	1	−1	−1	−1	$E+2T_1+T_2$
I	6	13	−1	1	1	1	$A_1+A_2+E+T_1+2T_2$

8.2　八面体配合物能级图

对一个具有给定电子组态的八面体配合物，在定出有哪些能级存在以后，将讨论这些光谱能级的能级图。

8.2.1　Orgel 图

首先研究带有单个 d 电子的八面体配合物 ML_6。在 O_h 对称性晶体场中，d^1 组态^2E_g 和$^2T_{2g}$是分别来自电子组态 e_g^1 和 t_{2g}^1。从图 8.1.5 可看到 e_g 轨道的能量(E)要比 d 轨道(指未分裂前)的能量高出 $6Dq$，而 t_{2g}能量则比 d 轨道能量低 $4Dq$。将这些结果组合起来，可得到图 8.2.1 所示的能级图。在这图中，光谱能级的能量作为 Dq 函数。$Dq=\Delta_o/10$，即 Dq 为八面体晶体场分裂能的十分之一。而^2E_g 和$^2T_{2g}$能级间能量的差别总是 $10Dq$。这样的图称为 Orgel 图，这名称为纪念化学家 L. E. Orgel，是他在 1950 年代将这些图加以推广。

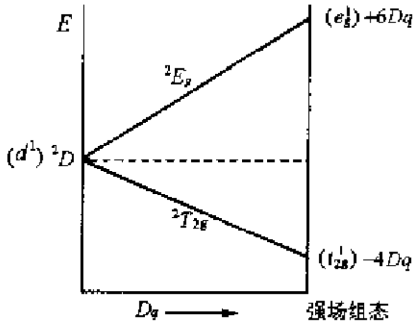


图 8.2.1　d^1 八面体配合物的 Orgel 图

对于 d^6 组态，基态谱项为^5D，它在 O_h 场中将分裂为^5E_g 和$^5T_{2g}$。对于高自旋 d^6 配合物，唯一的五重态谱项，当来自 $t_{2g}^4e_g^2$，是$^5T_{2g}$；当来自 $t_{2g}^3e_g^3$ 则是^5E_g，这些和 d^1

的情况准确地相当，只不过现在是自旋五重态。换句话说，对于每个配合物只有一种自旋允许的跃迁存在$^5T_{2g}\rightarrow\ ^5E_g$。所以 d^1 和高自旋 d^6 的八面体配合物有着相同 Orgel 图。

如第二章所述，d^9 和 d^1 组态只有一种谱项^2D。对于一个 d^9 八面体配合物，^2D 谱项也是分裂为$^2T_{2g}$和^2E_g 态，它们之间的能量差是 $10Dq$。但是对于 d^9 组态，它和 d^1 组态比较它有一个等当的空位，能量的需要量则正好和 d^1 情况相反。换句话说，对 d^9 配合物^2E_g 态低于$^2T_{2g}$态。

相似地，d^4 和 d^6 正好相反，它们都具有^5D 基态谱项，在八面体场中，该谱项分裂为$^5T_{2g}$和^5E_g。在 d^4 的情况下，五重态分别来自高自旋电子组态 $t_{2g}^2e_g^2$ 和 $t_{2g}^3e_g^1$，从产生它们的组态猜测，对 d^4 配合物，^5E_g 态应比$^5T_{2g}$态具有较低的能量。d^4 配合物正好和一个高自旋的 d^6 八面体配合物相反。

将前面讨论的 d^1，高自旋 d^4 和 d^6 以及 d^9 的八面体配合物的结果归纳起来，可得到示于图 8.2.2 的 Orgel 图，而且八面体配合物和四面体配合物所需的能量相反（参见图 8.1.5），因此 d^1 八面体配合物和 d^9 四面体配合物有着相同的 Orgel 图，而 d^6 八面体配合物和 d^4 四面体配合物也相同。所以，图 8.2.1 的 Orgel 图也可用于 d^1,d^4,d^6 和 d^9 的四面体配合物。由于四面体不再是中心对称，它们的状态不需要用下标 g 和 u 加以区分，所以图 8.2.2 已将下标 g 和 u 删去，但用作八面体配合物时需要补上。

对于 d^2 八面体配合物，有两个三重态谱项^3F(基态)和^3P，在八面体晶体场中，有三种组态按能量高低次序为 $t_{2g}^2<t_{2g}^1e_g^1<e_g^2$。由表 8.1.2 可以清楚地看出在一个八面体配位场中^3P 变为$^3T_{1g}(P)$，没有能量的改变，而^3F 谱项分裂为$^3T_{1g}(F)$，$^3T_{2g}$和$^3A_{2g}$态[因为在此体系中，有两个$^3T_{1g}$态，其一为$^3T_{1g}(P)$，另一个为$^3T_{1g}(F)$]，在用微扰处理晶体场势能时，可了解$^3T_{1g}(F)$的能量要比^3F 低 $6Dq$，而$^3T_{2g}$和$^3A_{2g}$则分别比^3F 的能量高 $2Dq$ 和 $12Dq$。这些结果归纳在图 8.2.3 中。注意图中所示出的分裂是由于一个谱项内组分之间的相互作用所引起，这种作用有时称为一级晶体场相互作用。除一级相互作用外，还有相同对称性的不同谱项组分之间的相互作用，它称之为二级晶体场相互作用。以图 8.2.3 中的能级为例，在所示的 4 个状态中，只有$^3T_{1g}(P)$和$^3T_{1g}(F)$有着相同的对称性，因此它们会有进一步的相互作用。在量子力学中，当两个相同对称性的态在作用，高能级的则更高，而低能级的则更低。经过二级相互作用的结果示于图8.2.4中。图中高能级$^3T_{1g}(P)$向上行，而低能级$^3T_{1g}(F)$向下行。

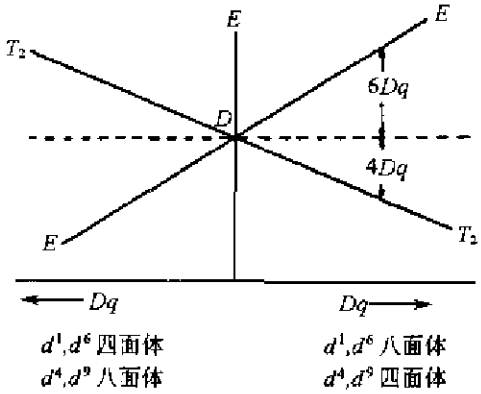


图 8.2.2 d^1，高自旋 d^4 和 d^6 及 d^9 配合物的 Orgel 图

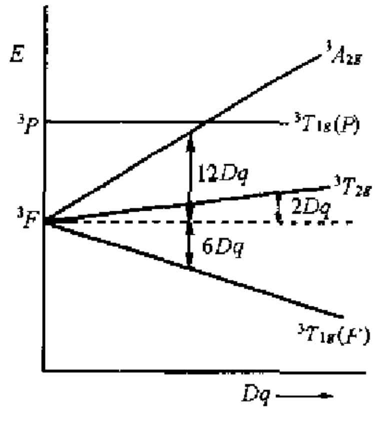


图 8.2.3 d^2 八面体配合物能级图，不考虑二级晶体场相互作用

如同图 8.2.2 的 d^1 和 d^6 体系，图 8.2.4 的 d^2 Orgel 图也同样适用于 d^7 八面体配合物和 d^3 及 d^8 的四面体配合物。而且，反向的分裂图形适用于 d^3 和 d^8 八面体配合物，d^2 和 d^7 四面体配合物。这些结果归纳在图 8.2.5 中。

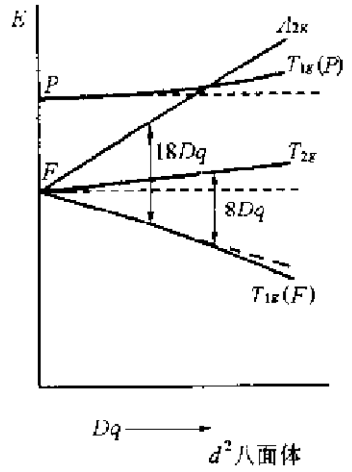


图 8.2.4 d^2 八面体配合物的 Orgel 图，包含二级晶体场相互作用

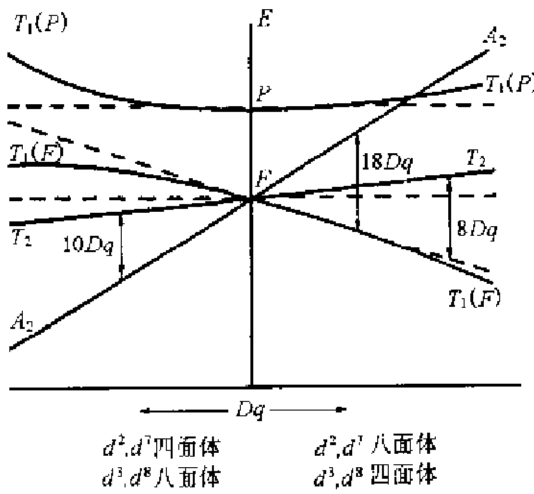


图 8.2.5 d^2,d^3,高自旋 d^7 及 d^8 配合物的 Orgel 图

在图 8.2.2 和图 8.2.5 所示的两个 Orgel 图，可对除 d^0、d^5 和 d^{10}以外的所有 d^n 体系处理其自旋允许的跃迁。先局限于讨论八面体配合物的情况。对 d^1 和 d^9 配合物只有一种跃迁出现：

$$d^1: {}^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g, \qquad d^9: {}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$$

$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$的 d^1 配合物，跃迁带在 20300cm^{-1}。由于激发态^2E_g(源于 e_g^1 组态)的 Jahn-Teller 变形，其吸收带在约～17500cm^{-1}出现肩状突出峰。对于 d^2 配合物，基态为$^3T_{1g}(F)$，可以有三种跃迁：

$$^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}, \quad {}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P), \qquad {}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3A_{2g}$$

对$[V(H_2O)_6]^{3+}$，这些跃迁分别出现在 17700cm^{-1}和 37000cm^{-1}(有时会被电荷转移跃迁所遮掩)。对一个 d^3 体系，基态为$^4A_{2g}$，可能的跃迁有：

$$^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}, \qquad {}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(F), \quad {}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$$

对$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$，这些跃迁谱带分别出现在～17500cm^{-1}，24700cm^{-1}和 37000cm^{-1}。

最后，关于 d^0、d^5 和 d^{10}体系，d^0 和 d^{10}不出现 $d \rightarrow d$ 跃迁谱带，对高自旋 d^5 配合物也没有自旋允许的跃迁。

8.2.2 *d*-*d* 跃迁的强度

d-*d* 跃迁或晶体场跃迁是指电子从受到推斥干扰的 *d* 轨道的能级跃迁到相同类型的能级。换言之，电子原来处在中心金属离子，跃迁后依然处在该离子的激发态上。当配合物具有 O_h 对称性，对这个点群的特征标表的研究说明一个电偶极允许的跃迁必须是"*g*"态和"*u*"态间的跃迁，即 $u \longleftrightarrow g$(Laporte 选律)。由于这里讨论到的晶体场的状态都是中心对称"*g*"态，跃迁是明显地不可能。即所有的 *d*-*d* 跃迁都是对称禁阻的，因而强度很低。实际观察到的 *d*-*d* 跃迁

是由于电子运动和分子的振动间的相互作用。后面将讨论到这种作用。

除对称性的选律以外，还有自旋的选律：$\Delta S=0$，即具有相同自旋状态之间的跃迁是允许的。而自旋禁阻(如 $\Delta S=\pm1$)的跃迁所观察到的强度很弱，大约只有允许跃迁的强度的百分之一。对于第四周期金属原子八面体配合物，跃迁的摩尔消光系数 ε(单位为 $dm^3\ mol^{-1}\ cm^{-1}$)从 Mn(Ⅱ)配合物的 0.01 到没有螯合的 Co(Ⅱ)和Ni(Ⅱ)配合物的 25～30。四面体配合物由于对称性的改变有着较强的跃迁(大约 50～200)。$[Ti(H_2O)_6]^{3+}$的$^2T_{2g}\rightarrow{}^2E_g$ 跃迁的 ε 大约为 5，而$[V(H_2O)_6]^{3+}$的 d-d 跃迁也是相似的强度。

对于$[Mn(H_2O)_6]^{2+}$的 d-d 跃迁，因它是 d^5 组态，基态为^6S，在八面体晶体场中变为$^6A_{1g}$，这是一个六重态，而其余的态为自旋四重态或二重态。图 8.2.6 示出包含六重态和全部四重态

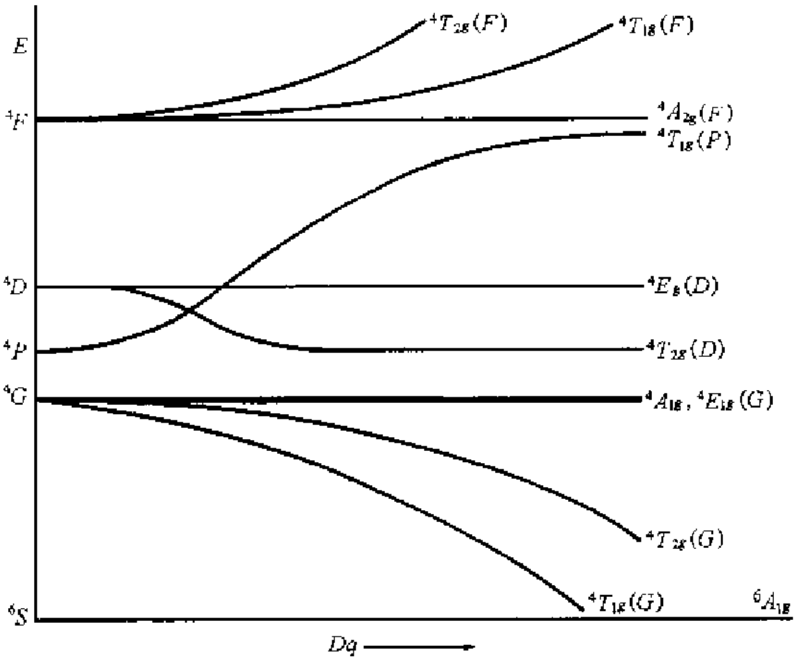


图 8.2.6 d^5 八面体配合物的 Orgel 图

的 Orgel 图。$[Mn(H_2O)_6]^{2+}$的吸收光谱则示于图 8.2.7 中。由于这个体系的全部跃迁都是对称和自旋禁阻的，因此其 ε 值非常低，有关图谱的指认如下：

$^6A_{1g}\rightarrow{}^4T_{1g}(G)$	$18800cm^{-1}$
$\rightarrow{}^4T_{2g}(G)$	$23000cm^{-1}$
$\rightarrow{}^4E_g(G)$	$14900cm^{-1}$
$\rightarrow{}^4A_{1g}(G)$	$15150cm^{-1}$
$\rightarrow{}^4T_{2g}(D)$	$28000cm^{-1}$
$\rightarrow{}^4E_g(D)$	$29700cm^{-1}$
$\rightarrow{}^4T_{1g}(P)$	$32400cm^{-1}$
$\rightarrow{}^4A_{2g}(F)$	$35400cm^{-1}$
$\rightarrow{}^4T_{1g}(F)$	$36900cm^{-1}$
$\rightarrow{}^4T_{2g}(F)$	$40600cm^{-1}$

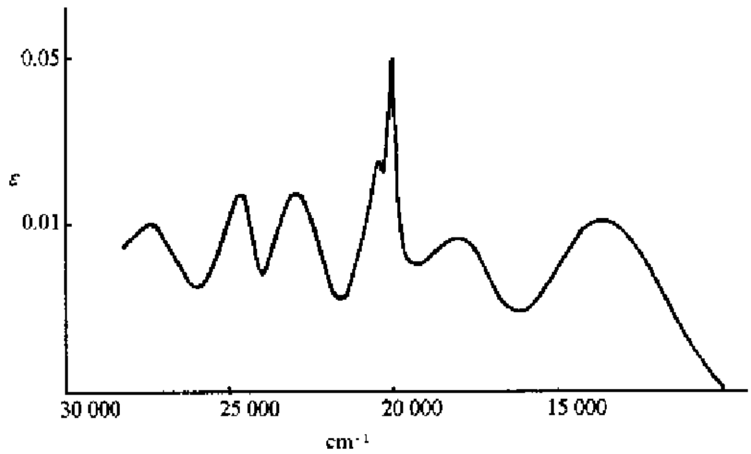


图 8.2.7 $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$的光谱(注意谱带强度极低，因为所有的跃迁都是对称和自旋禁阻的)

在结束本小节时，将简单地讨论如何从形式上的禁阻跃迁，通过自旋-轨道相互作用而获得一定强度。今以 d^5 组态为例，对每一谱项组分间的自旋-轨道偶合作用后，^6S 变为$^6S_{2\frac{1}{2}}$，而^4G 分裂为$^4G_{5\frac{1}{2}}$，$^4G_{4\frac{1}{2}}$，$^4G_{3\frac{1}{2}}$和$^4G_{2\frac{1}{2}}$，这些谱项内的自旋-轨道偶合有时称为一级自旋-轨道相互作用。此外，下标数值相同的态，如$^6S_{2\frac{1}{2}}$和$^4G_{2\frac{1}{2}}$将会进一步相互作用。这种谱项间的偶合，称为二级自旋-轨道相互作用。这些作用的结果，^6S 谱项得到一些四重态特性而^4G 谱项获得一些六重态特性。若以数学式表示自旋-轨道偶合前后的波函数分别为 ψ 和 ψ'，则

$$\psi'(^6S_{2\frac{1}{2}}) = a\psi(^6S_{2\frac{1}{2}}) + b\psi(^4G_{2\frac{1}{2}}), \quad a \gg b$$

$$\psi'(^4G_{2\frac{1}{2}}) = c\psi(^4G_{2\frac{1}{2}}) + d\psi(^6S_{2\frac{1}{2}}), \quad c \gg d$$

这种少量的混杂导致六重态跃迁的非零强度，因为选律 $\Delta S=0$ 已不再完全适用了。

在 8.4 节中将进一步详细讨论配合物的自旋-轨道偶合。

8.2.3 Tanabe-Sugano 图

在图 8.2.2 和图 8.2.5 的 Orgel 图中，有一个缺点：基态能量随 Δ_o(或 D_q)增加而降低。为了补救这一情况，日本物理学家 Y. Tanabe 和 S. Sugano 将配合物的基态能量当作一个水平线来代表。图 8.2.8 示出 d^2，d^3 和 d^8 八面体配合物的 Tanabe-Sugano 图。在这些图中，具有自旋多重性的态不同于基态也已包含在其中。这样，应用这些图自旋禁阻的跃迁也就考虑进去了。图的坐标为 E/B 和 Dq/B，它们都是没有因次的，B 是 Racah 参数之一，按照每个自由原子谱项的能量加以表达。因此这种图可用于相同 d^n 组态和不同配位体各种金属离子。

d^4～d^7 配合物的 Tanabe-Sugano 图示于图 8.2.9 中，在这些图中，每个图有两部分被垂直线分开，左边部分用于高自旋配合物，右边部分则用于低自旋。以 d^6 图为例，高自旋 d^6 配合物基态为$^5T_{2g}$，而低自旋 d^6 配合物基态为$^1A_{1g}$。这和图 8.1.6 是一致的，图 8.1.6 说明高自旋 d^6 配合物有一五重态基态，而低自旋 d^6 配合物为反磁性。

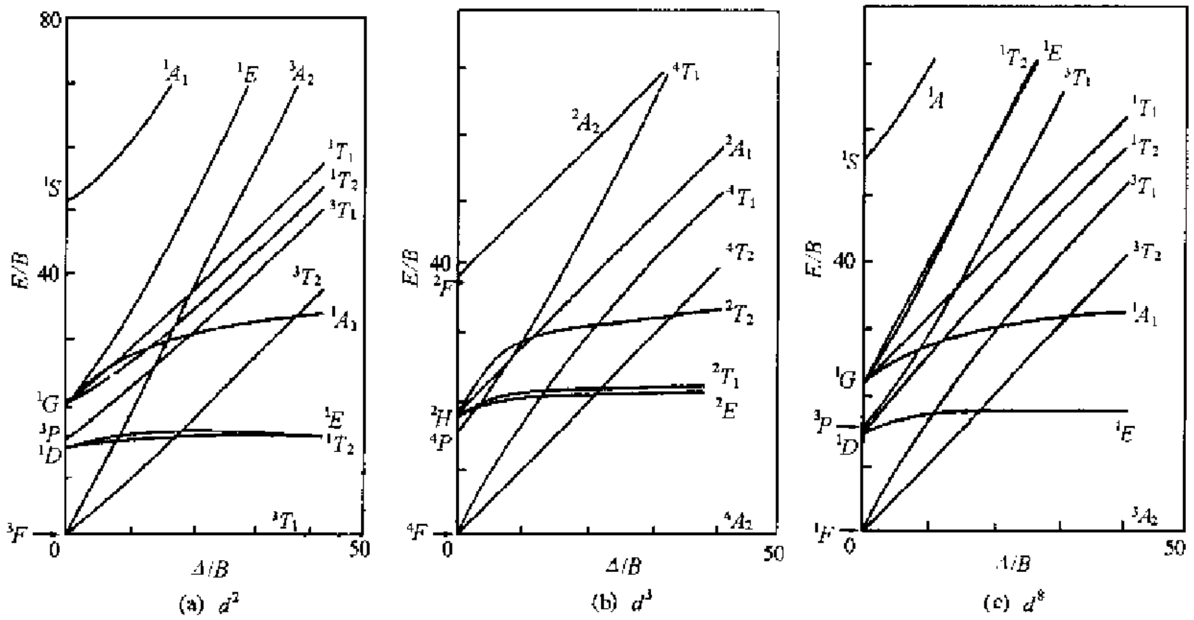


图 8.2.8 d^2、d^3 和 d^8 八面体配合物的 Tanabe-Sugano 图

（能量的单位为 kK，即 1000cm^{-1}。B 为 Racah 参数，按照所给原子谱项的能量予以表达。注意状态的下标“g”已删去）

8.2.4 弱场和强场近似的关系

在图 8.2.8 示出的 d^2 配合物的 Tanabe-Sugano 图中，$^3T_{1g}$基态与从 t_{2g}^2强场组态推引的结果一致。实际上这种一致性对各种状态都可推得。为此，首先为弱场和强场近似给出一个形式上的定义。

在弱场时，晶体场的相互作用小于电荷推斥作用。在这种近似中，对 d^2 组态 Russell-Saunders 谱项^3F，^3P，^1G，^1D 和^1S 是良好的基函数。当加上晶体场，这些谱项按表 8.1.2 所示的结果分裂：

$$^3F \rightarrow {}^3A_{2g} + {}^3T_{1g} + {}^3T_{2g}$$
$$^3P \rightarrow {}^3T_{1g}$$
$$^1G \rightarrow {}^1A_{1g} + {}^1E_g + {}^1T_{1g} + {}^1T_{2g}$$
$$^1D \rightarrow {}^1E_g + {}^1T_{2g}$$
$$^1S \rightarrow {}^1A_{1g}$$

这就是弱场近似所产生的状态。

在强场时，电子的推斥作用小于晶体场的相互作用。这时带有 2 个 d 电子的体系则需要考虑三种晶体场组态：t_{2g}^2，$t_{2g}^1e_g^1$ 和 e_g^2（能量依次增加）。按标准的群论方法可从这些组态得到下列状态：

$$(t_{2g})^2 \rightarrow {}^3T_{1g} + {}^1A_{1g} + E_g + {}^1T_{2g}$$
$$(t_{2g})^1(e_g)^1 \rightarrow {}^3T_{1g} + {}^3T_{2g} + {}^1T_{1g} + {}^1T_{2g}$$
$$(e_g)^2 \rightarrow {}^3A_{2g} + {}^1A_{1g} + {}^1E_g$$

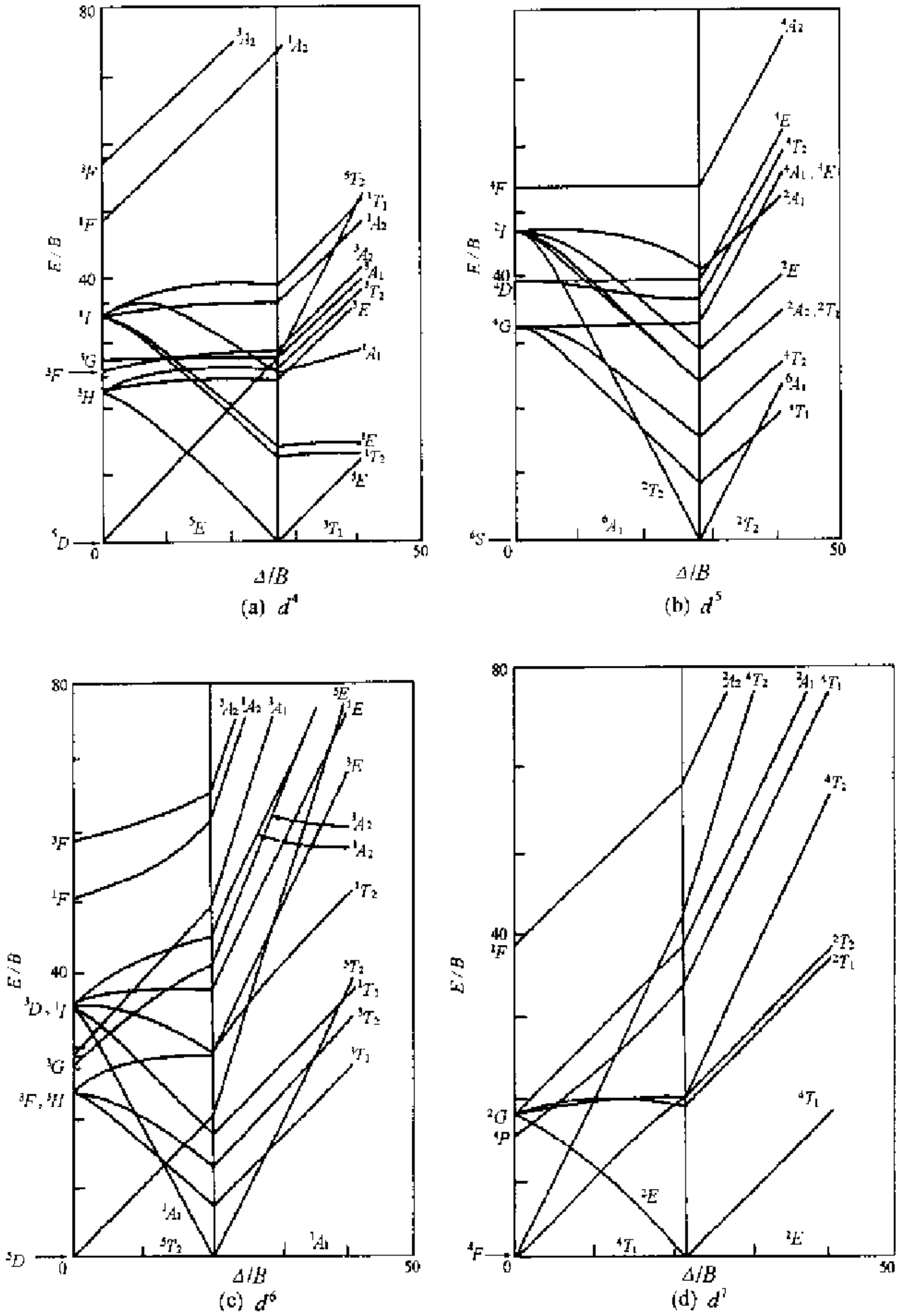


图 8.2.9　$d^4 \sim d^8$ 八面体配合物的 Tanabe-Sugano 图(状态下标的"g"已删去)

当然,这些状态是和弱场近似所得的结果是相同的。这两套状态是相关的,示于图 8.2.10 中。在画这些连线时,使线的交叉最少,甚至对不同对称性的状态也这样。注意连接三重态的线,组成 $3d^2$ 配合物的 Orgel 图(参看图 8.2.4 和图 8.2.5)。

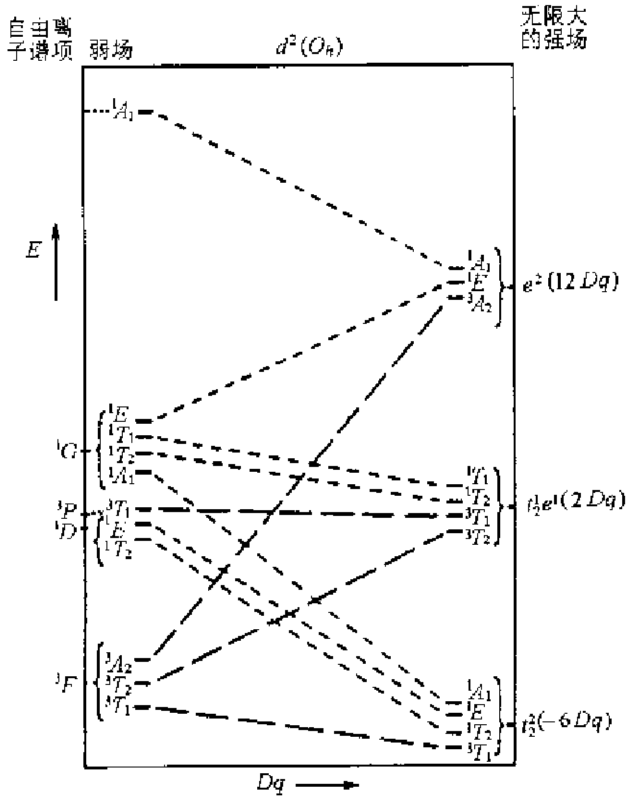


图 8.2.10　d^2 八面体配合物的相关图

(因为所有轨道和状态均具有"g"对称性,故删去下标"g"。
注意连接三重态的线组成了图 8.2.4 和图 8.2.5 所示的 Orgel 图)

8.2.5　在配合物中自旋-轨道相互作用:双群

在前面谈到对于具有轨道角动量 L 的状态,旋转 α 的特征标为:

$$\chi(\alpha)=\sin\left(L+\frac{1}{2}\right)\alpha\Big/\sin\frac{\alpha}{2} \tag{8.1.5}$$

当用此公式去推导一个配合物的晶体场状态时,曾假定自旋-轨道相互作用很弱而将它略去。

当自旋-轨道相互作用较强,定义一个状态的量子数已不再是 L,而是 J。量子数 J 可以是整数或半整数。当 J 为整数时,可用 J 代替 L 继续利用(8.1.5)式。当 J 为半整数时,情况就较为复杂,这时以下式的 $\chi(\alpha+2\pi)$ 代替(8.1.5)式:

$$\begin{aligned}\chi(\alpha+2\pi)&=\sin\left[\left(J+\frac{1}{2}\right)(\alpha+2\pi)\right]\Big/\sin\left[\frac{1}{2}(\alpha+2\pi)\right]\\&=\sin\left[2\pi+\left(J+\frac{1}{2}\right)\alpha\right]\sin\left(\pi+\frac{2}{\alpha}\right)\\&=\sin\left(J+\frac{1}{2}\right)\alpha\Big/-\sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)\\&=-\chi(\alpha)\end{aligned} \tag{8.2.1}$$

为了克服这个困难,H. Bethe 引进旋转 2π,称为 $\boldsymbol{R}$,它不同于等同操作 $\boldsymbol{E}$。然后将每个旋转群加以扩展,方法是将 $\boldsymbol{R}$ 和全部存在的旋转相乘,得到新的点群的对称操作,称为双群。例如 O 点

群有着旋转操作 E，$8C_3$，$3C_2$，$6C_4$ 和 $6C'_2$（见表 8.1.1），双群 O'点群则有旋转操作 $E(=R^2)$，R，$(4C_3, 4C_3^2R)$，$(4C_3^2, 4C_3R)$，$(3C_2, 3C_2R)$，$(3C_4, 3C_4^3R)$，$(3C_4^3, 3C_4R)$和$(6C'_2, 6C'_2R)$，等等 8 类对称操作。O'群的特征标表示于表 8.2.1 中。从这个表可以看出：

(i) O'群有 8 个不可约表示，头 5 个和 O 群（参见表 8.1.1）相同，后面 3 个 O'群的表示是新的。

(ii) 对于这些表示有两种旋转类型记号：一种是按 Bethe 用的 $\Gamma_1, \Gamma_2, \cdots, \Gamma_8$，而另一种为 $A'_1, A'_2, \cdots, G'$，是按 Mullikin 记号，这是最早提出的双群的表示的记号。

表 8.2.1 双群 O'的特征标表

O' ($h=48$)		$E=R^2$	R	$4C_3$ $4C_3^2R$	$4C_3^2$ $4C_3R$	$3C_2$ $3C_2R$	$3C_4$ $3C_4^3R$	$3C_4^3$ $3C_4R$	$6C'_2$ $6C'_2R$
Γ_1	A'_1	1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	A'_2	1	1	1	1	1	-1	-1	-1
Γ_3	E'_1	2	2	-1	-1	2	0	0	0
Γ_4	T'_1	3	3	0	0	-1	1	1	-1
Γ_5	T'_2	3	3	0	0	-1	-1	-1	1
Γ_6	E'_2	2	-2	1	-1	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0
Γ_7	E'_3	2	-2	1	-1	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0
Γ_8	G'	4	-4	-1	1	0	0	0	0

下面用表 8.2.1 去定 O 对称性中的带有半整数量子数 J 的表示，结果列于表 8.2.2 中，并以 $J=\frac{1}{2}$为例，推出 $\chi(R=2\pi)$：

$$\chi(R=2\pi)=\lim_{\alpha\to 2\pi}\sin\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\right)\alpha\Big/\sin\frac{\alpha}{2}=\lim_{\alpha\to 2\pi}\cos\Big/\frac{1}{2}\cos\frac{\alpha}{2}=-2 \qquad (8.2.2)$$

表 8.2.2 O 或 O'对称性的表示（状态包括整数和半整数的 J 值）

J	$E=R^2$	R	$4C_3$ $4C_3^2R$	$4C_3^2$ $4C_3R$	$3C_2$ $3C_2R$	$3C_4$ $3C_4^3R$	$3C_4^3$ $3C_4R$	$6C'_2$ $6C'_2R$	在 O 或 O' 中的 Γ_i
0	1								Γ_1
½	2	-2	1	-1	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	Γ_6
1	3								Γ_4
1½	4	-4	-1	1	0	0	0	0	Γ_8
2	5								$\Gamma_3+\Gamma_5$
2½	6	-6	0	0	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	$\Gamma_7+\Gamma_8$
3	7								$\Gamma_2+\Gamma_4+\Gamma_5$
3½	8	-8	1	-1	0	0	0	0	$\Gamma_6+\Gamma_7+\Gamma_8$
4	9								$\Gamma_1+\Gamma_3+\Gamma_4+\Gamma_5$
4½	10	-10	-1	1	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	$\Gamma_6+2\Gamma_8$
5	11								$\Gamma_3+2\Gamma_4+\Gamma_5$
5½	12	-12	0	0	0	0	0	0	$\Gamma_6+\Gamma_7+2\Gamma_8$
6	13								$\Gamma_1+\Gamma_2+\Gamma_3+\Gamma_4+2\Gamma_5$
6½	14	-14	1	-1	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	$\Gamma_6+2\Gamma_7+2\Gamma_8$

现在以 d^5 八面体配合物的 ^4D 谱项(一个激发态)为例进行分析。如果自旋-轨道偶合予以忽略,在八面体晶体场中该谱项分裂为表 8.2.2 中 $^4\Gamma_3$ 和 $^4\Gamma_5$ 两个状态。当加进自旋-轨道相互作用,这些状态将进一步分裂。这时自旋量子数 S 为 $1\frac{1}{2}$,自旋态具有 Γ_8 对称性(表 8.2.2),当这种自旋态和轨道部分(Γ_3 和 Γ_5)相互作用,所得的结果为:

$$\Gamma_3 \otimes \Gamma_8 = \Gamma_6 + \Gamma_7 + \Gamma_8$$

$$\Gamma_5 \otimes \Gamma_8 = \Gamma_6 + \Gamma_7 + 2\Gamma_8$$

这表明 $^4\Gamma_3$ 分裂成 3 个状态,而 $^4\Gamma_5$ 分裂成 4 个状态。注意自旋量子数 S 就不再用于表征结果的状态。

若自旋-轨道相互作用大于晶体场作用,J 用作加晶体场前的量子数,对于 ^4D,$J=\frac{1}{2}$,$1\frac{1}{2}$,$2\frac{1}{2}$,$3\frac{1}{2}$。在一个八面体晶体场中,借助表 8.2.2,可得 4 个状态的分裂情况:

$$J=\frac{1}{2} \rightarrow \Gamma_6$$

$$J=1\frac{1}{2} \rightarrow \Gamma_8$$

$$J=2\frac{1}{2} \rightarrow \Gamma_7 + \Gamma_8$$

$$J=3\frac{1}{2} \rightarrow \Gamma_6 + \Gamma_7 + \Gamma_8$$

这两组状态的途径是相关的,如图 8.2.11 所示。当处理带有半整数 J 值状态的自旋-轨道相互作用时,需要用到双群,这是很重要的一点。

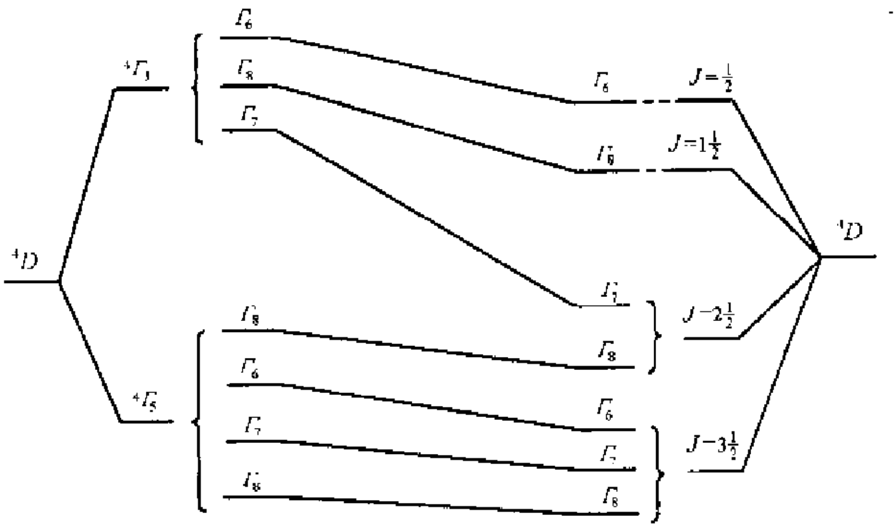


图 8.2.11 有关 ^4D 电子状态的自旋-轨道相互作用和八面体晶体场的相对效应

8.3 八面体配合物的分子轨道理论

在配合物的晶体场处理中，中心金属离子和配位体之间的相互作用看作纯粹的静电作用，即离子键。如果考虑金属原子和配位体之间轨道的叠加，即共价键，就需要分子轨道理论，这理论的基本概念已在第三章中加以讨论。

8.3.1 八面体配合物中的 σ 键

先处理只有金属-配位体 σ 键的配合物。现以 $M(H_2O)_6^{n+}$ 和 $M(NH_3)_6^{n+}$ 为例，其中 M^{n+} 是第四周期过渡元素，n 为 2 或 3，配合物的坐标系示于图 8.3.1 中。由 6 个配位体轨道产生的表示为：

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
Γ_σ	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2

由此可推引出 $\Gamma_\sigma = A_{1g} + E_g + T_{1u}$。配位体轨道的 6 个线性组合可立即产生，它们和合适的金属原子轨道在对称性上匹配。这些将归纳在表 8.3.1 和图 8.3.2 中。只有 σ 键的 ML_6 的分子轨道能级图示于图 8.3.3 中。

表 8.3.1 在 ML_6 配合物中 σ 分子轨道的形成

对称性	金属轨道	配位体 σ 轨道	分子轨道
A_{1g}	s	$\frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4+\sigma_5+\sigma_6)$	$1a_{1g}$，$2a_{1g}$
E_g	$\begin{cases} d_{x^2-y^2} \\ d_{z^2} \end{cases}$	$\begin{cases} \frac{1}{2}(\sigma_1-\sigma_2+\sigma_3-\sigma_4) \\ \frac{1}{2\sqrt{3}}(2\sigma_5+2\sigma_6-\sigma_1-\sigma_2-\sigma_3-\sigma_4) \end{cases}$	$1e_g$，$2e_g$
T_{1u}	$\begin{cases} p_x \\ p_y \\ p_z \end{cases}$	$\begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1-\sigma_3) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_2-\sigma_4) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_5-\sigma_6) \end{cases}$	$1t_{1u}$，$2t_{1u}$
T_{2g}	$\begin{cases} d_{xy} \\ d_{yz} \\ d_{xz} \end{cases}$	—	$1t_{2g}$

从图 8.3.3 所示的能级图可见，从 6 个配位体提供的电子对将进入 $1t_{1u}$，$1a_{1g}$和 $1e_g$ 轨道，而剩下的 $1t_{2g}$和 $2e_g$ 轨道用来放置金属离子的 d 电子。$1t_{2g}$轨道较 $2e_g$ 轨道稳定，它们之间的能级差即为 Δ_o，这在整体上和晶体场理论是一致的（参看图 8.1.5）。但是两个理论处理的方法和

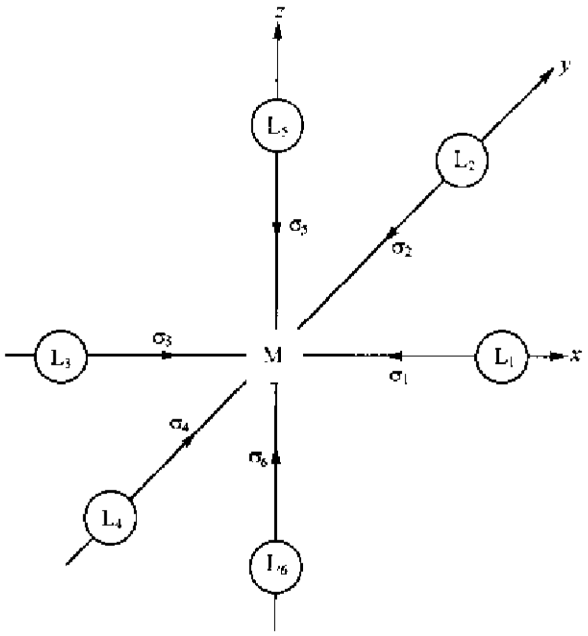


图 8.3.1　ML_6 坐标系(配位体和中心金属离子仅以 σ 键结合)

途径不同。晶体场理论所得的 t_{2g}轨道比 e_g 轨道稳定是由于前者指向配位体之间的空档上,而后者直接指向配位体。分子轨道理论所得的 $1t_{2g}$轨道比 $2e_g$ 轨道稳定是由于前者是非键轨道,而后者是反键 σ^* 轨道。

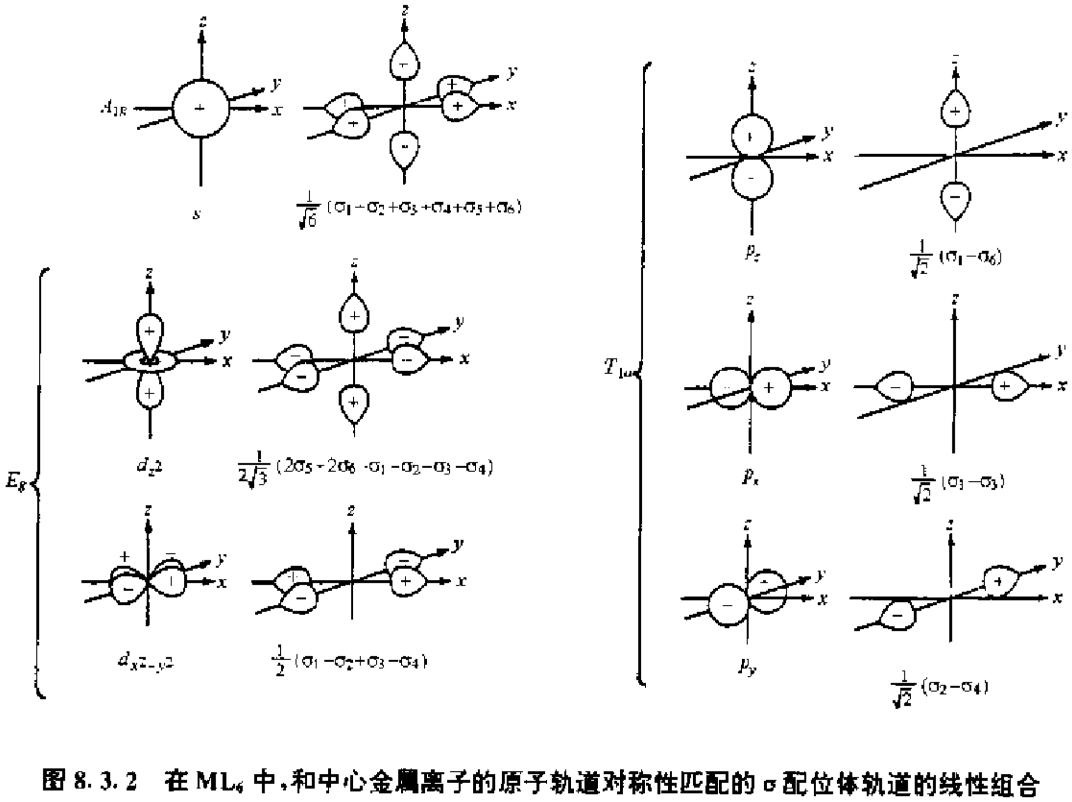


图 8.3.2　在 ML_6 中,和中心金属离子的原子轨道对称性匹配的 σ 配位体轨道的线性组合

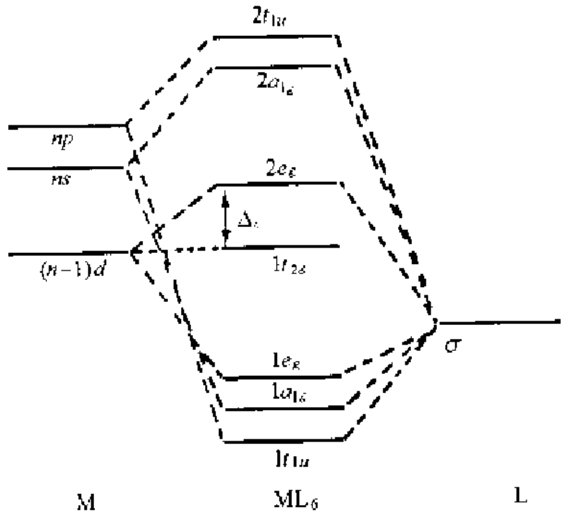


图 8.3.3 八面体配合物 ML_6 的能级图

（金属原子 M 和配位体 L 间只有 σ 键）

8.3.2 有 π 键的八面体配合物

在配合物 ML_6 中，当配位体也有 π 轨道可用于 M 和 L 之间的相互成键作用，这时成键的图象将变得较为复杂。如果配位体 π 轨道按图 8.3.4 所示的坐标定位，则 12 个配位体 π 轨道的表示可推得如下：

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
Γ_π	12	0	0	0	−4	0	0	0	0	0

由此可推出：

$$\Gamma_\pi = T_{1g} + T_{1u} + T_{2g} + T_{2u}$$

将它们以适当的对称性进行 12 个线性组合的情况列于表 8.3.2 中。

表 8.3.2 具有 O_h 对称性 ML_6 配合物的配位体轨道(图 8.3.4)对称性适合的线性组合

对称性	组合	对称性	组合	对称性	组合	对称性	组合
T_{1g}	$\frac{1}{2}(x_2+y_4-x_5-y_6)$	T_{1u}	$\frac{1}{2}(y_1-x_3+x_5-y_6)$	T_{2g}	$\frac{1}{2}(x_2+y_4+x_5+y_6)$	T_{2u}	$\frac{1}{2}(y_1-x_3-x_5+y_6)$
	$\frac{1}{2}(x_1+y_3-y_5-x_6)$		$\frac{1}{2}(-y_2+x_4+y_5-x_6)$		$\frac{1}{2}(x_1+y_3+y_5+x_6)$		$\frac{1}{2}(-y_2+x_4-y_5-x_6)$
	$\frac{1}{2}(-y_1+y_2-x_3+x_4)$		$\frac{1}{2}(x_1-x_2-y_3+y_4)$		$\frac{1}{2}(y_1+y_2+x_3+x_4)$		$\frac{1}{2}(-x_1-x_2+y_3+y_4)$

因为没有 T_{1g} 或 T_{2u} 对称性的金属原子轨道存在，表 8.3.2 中给出的具有这两种对称性的配位体 π 轨道的组合，实际上就成为非键轨道。同样，具有 T_{1u} 对称性的配位体 π 轨道的组合在和金属原子 np 轨道重叠时，其效率将低于同样对称性的 σ 组合（参见表 8.3.1）。图 8.3.5 以图形对比这两种组合，由图可见，具有 T_{1u} 对称性的配位体 π 轨道和中心金属原子 p_z 轨道组成的分子轨道叠合不多，是弱键。所以最重要的参加形成 π 键的配位体轨道是具有 T_{2g} 对称性的轨道。图8.3.6示出配位体的 T_{2g} 对称轨道和中心金属原子 d 轨道的叠加情况。

当充满电子的配位体 π 轨道去和金属原子成键，例如 F^-，Cl^-，OH^- 等配位体和金属原子形成的配合物，轨道能级图示意于图 8.3.7 中。配位体的电子充填至 $1t_{1g}$ 和 $1t_{2u}$，而金属原子的 d 电子则从 $2t_{2g}$ 起充填。我们可见 $2e_g$ 轨道保持 σ^* 反键的性质，$2t_{2g}$ 轨道变为 π^* 反键轨道（回忆在图 8.3.3 中对于只有 σ 键的配合物，$1t_{2g}$ 为非键轨道）。其结果和只有 σ 键的配合物对比，现在体系的 Δ_o 较小。图 8.3.8(a) 示出 Δ_o 减小，意味着电子从配位体流向金属原子（L→M）。

相反，当配位体有着低能级的空的 π^* 轨道去和金属原子成键，例如 CO，CN^-，PR_3 等，原来的非键 t_{2g} 轨道现在变为 π 成键轨道，而 e_g 轨道依然是反键 σ^* 轨道。其结果和只有 σ 键的配合物相比，Δ_o 增大，电子进入这些 π 键 t_{2g} 轨道，电子看起来是从金属原子流向配位体（M→L），如图 8.3.8(b) 所示，形成 σ-π 配键。

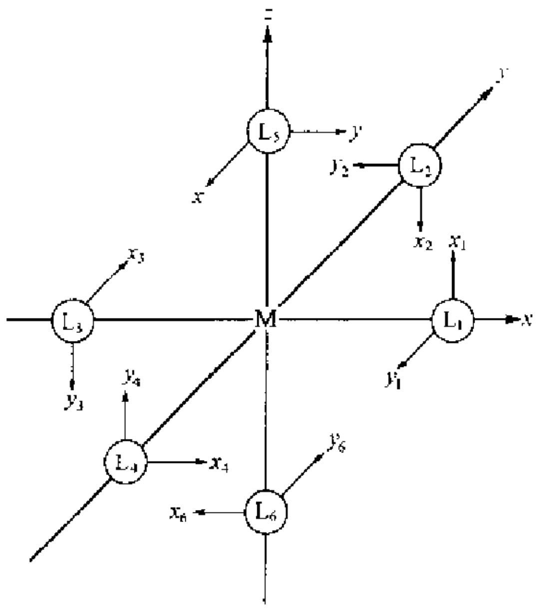
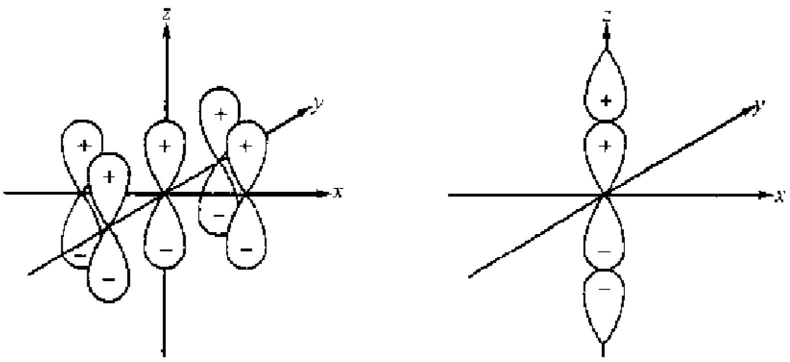


图 8.3.4　ML_6 配合物中，12 个配位体 π 轨道取向的坐标系



np_z 和 $\frac{1}{2}(x_1-x_2-y_3+y_4)$　　　　np_z 和 $\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_5-\sigma_6)$

图 8.3.5　T_{1u} 对称的 π 配位体轨道和 σ 组合的配位体轨道与同一个中心金属原子的 np_z 轨道叠加的比较，从图可以看出配位体和金属原子之间 σ 型的叠加是较有效的相互作用

将本小节内容归纳起来，又一次对金属配合物的晶体场理论和分子轨道理论加以对比。这两个理论都得到 e_g 轨道的能级高于 t_{2g} 轨道。晶体场理论只从静电作用考虑，认为 e_g 轨道直接指向配位体，而 t_{2g} 轨道则指向配位体间的空档上。分子轨道理论从中心金属原子的轨道和配位体轨道的叠加来考虑。在只有 σ 键的配合物中，e_g 轨道是 σ^* 反键轨道，t_{2g} 轨道是非键轨道。对于 π 轨道充满电子的配位体形成的配合物，e_g 轨道保持 σ^* 反键轨道，t_{2g} 轨道变为 π^* 反键轨道，导致 Δ_o 缩小；对于有空的 π^* 轨道的配位体形成的配合物，e_g 轨道仍保持 σ^* 反键轨道，而 t_{2g} 轨道变为 π 成键轨道，导致 Δ_o 增大。

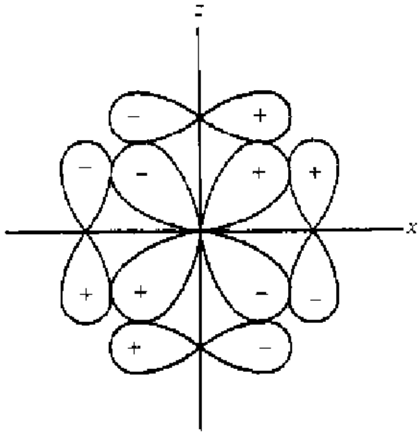


图 8.3.6　配位体和金属原子之间具有 T_{2g} 对称性的 π 型轨道的叠加

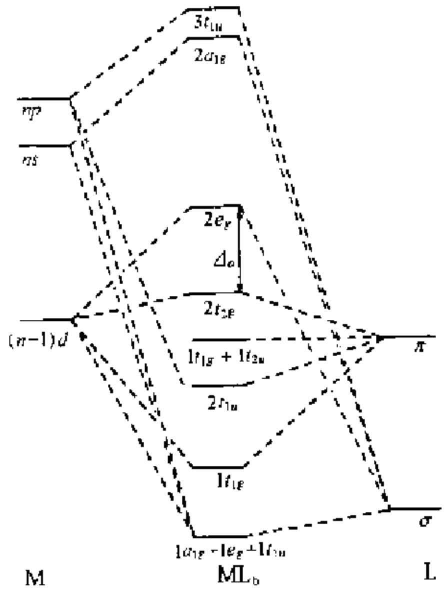


图 8.3.7　一个八面体配合物 ML_6 的轨道能级示意图（图中配位体有充满电子的 π 轨道用于成键。和只有 σ 键的配合物相比，本图中的 Δ_o 较小）

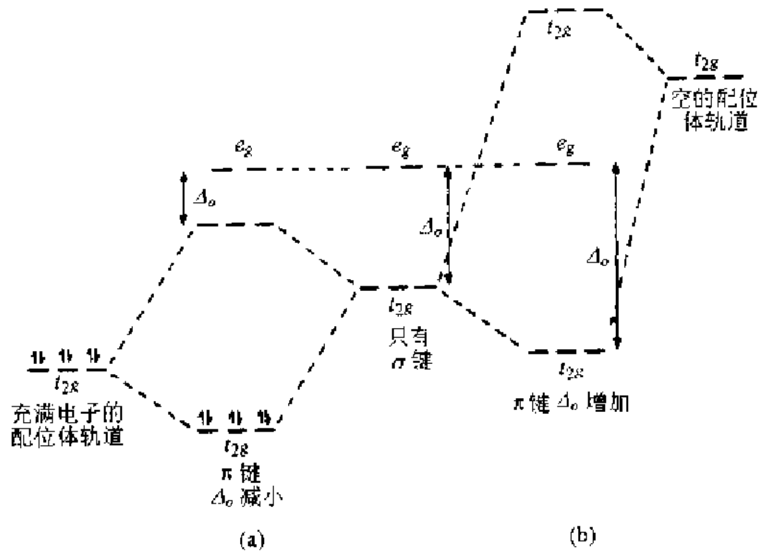


图 8.3.8　两种 π 成键效应对比：(a)用充满电子的 π 配位体轨道，形成 L→M，Δ_o 较小；(b)用空的 π 配位体轨道，形成 M→L，Δ_o 较大

8.3.3　18 电子规则

在研究主族元素的化合物时，常用到八隅律，它是指具有 8 个价电子的稀有气体原子的电子组态具有特殊的稳定性。而过渡金属原子阶层除 s 和 p 4 个轨道外，还有 5 个 d 轨道，因此稳定的电子组态应为 18 个价电子。由此为过渡金属化合物提出 18 电子规则。这个规则虽很有用，但常常并不严格地遵循。按此规则可为配合物分成三类：(i) 其电子组态完全和 18 电子

规则无关;(ii) 具有 18 个或少于 18 个价电子;(iii) 准确地有 18 个价电子。根据图 8.3.3 的能级图可说明这三类化合物的电子结构。

对于(i)类配合物,包括许多第四周期过渡金属化合物(表 8.3.3),$1t_{2g}$轨道实质上是非键轨道,Δ_o较小。$2e_g$ 轨道略带反键性,电子占据并不耗费多少能量,因此对 d 电子数目没有限制或限制很小。

表 8.3.3　三种类型配合物和 18 电子规则的关系*

(i)类配合物	价电子数目	(ii)类配合物	价电子数目	(iii)类配合物	价电子数目
$[Cr(NCS)_6]^{3-}$	15	$[WCl_6]^{2-}$	13	$[V(CO)_6]^{-}$	18
$[Mn(CN)_6]^{3-}$	16	$[WCl_6]^{3-}$	14	$[Mo(CO)_3(PF_3)_3]$	18
$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$	17	$[TcF_6]^{2-}$	15	$[HMn(CO)_5]$	18
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	18	$[OsCl_6]^{2-}$	16	$[(C_5H_5)Mn(CO)_3]$	18
$[Co(H_2O)_6]^{2+}$	19	$[PtF_6]$	16	$[Cr(CO)_6]$	18
$[Ni(en)_3]^{2+}$	20	$[PtF_6]^{-}$	17	$[Mo(CO)_6]$	18
$[Cu(NH_3)_6]^{2+}$	21	$[PtF_6]^{2-}$	18	$[W(CO)_6]$	18

* 注意:(i)类配合物价电子数目是任意的,(ii)类配合物价电子数目为 18 或少于 18,(iii)类配合物价电子数目准确地等于 18。

对于(ii)类配合物,包括许多第五、六周期过渡金属化合物(表 8.3.3),$1t_{2g}$轨道依然是非键轨道,Δ_o较大。$2e_g$ 轨道是强反键轨道,倾向于不被电子占据。占据 $1t_{2g}$轨道的 d 电子数依然不受限制,因此采取 18 个或少于 18 个价电子。

对于(iii)类配合物,包括许多金属羰基化合物及其衍生物(表 8.3.3),$1t_{2g}$轨道由于反馈键的形成(见图 8.3.8 右手边),它是强的成键轨道,$2e_g$ 轨道是强反键轨道,倾向于不被电子占据,而 $1t_{2g}$轨道倾向于充满电子。如果从完全占据的 $1t_{2g}$轨道上拿走电子,由于损失键能,导致配合物不稳定。这种配合物具有 18 个价电子。

8.4　四方平面配合物的电子光谱

在本节中,将以四方平面配合物 ML_4 为例讨论在配合物中观察到的各种电子跃迁。

8.4.1　四方平面配合物 ML_4 的能级图

对一个四方平面配合物 ML_4(D_{4h}对称性)的坐标系示于图 8.4.1 中。和中心金属原子轨道对称性相匹配的配位体轨道的线性组合以及它们所形成的分子轨道列于表 8.4.1 中。对于这种类型配合物的能级图示意于图 8.4.2 中。

从图 8.4.2 可见,最稳定的分子轨道为具有 B_{1g},A_{1g}和 E_u 对称性的成键 σ 轨道。在它们之上为处于配位体的成键和非键 π 轨道。所有这些轨道都充满电子。在这两组轨道之上,有 5 个轨道处于 4 个能级,它们实质上是反键 σ^* 和 π^* 轨道,这些轨道主要是在金属原子 M 的 d 轨道上。4 个能级的高低次序随不同配位体 L 而异,但最高能级总是 $b_{1g}(d_{x^2-y^2})$轨道。能级次序的

高低都可从四方平面卤化物和氰化物的成键结果来理解。有趣的是，这种能级高低次序和晶体场理论所得的结果相同(参看图 8.1.10)，在这里再次看出晶体场理论和分子轨道理论的一致性。

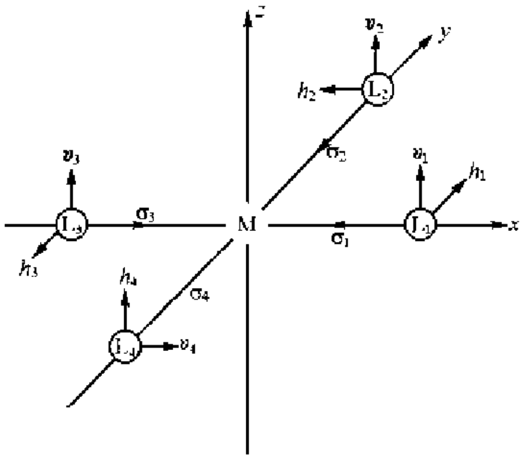


图 8.4.1　四方平面配合物 ML_4 的坐标系

(图中配位体 σ 轨道标以 $\sigma_1,\sigma_2,\cdots,\sigma_4$；配位体 π 轨道标以 $v_1,\cdots,v_4$ 和 $h_1,\cdots,h_4$)

表 8.4.1　四方平面配合物 ML_4 分子轨道的形成

对称性	金属轨道	配位体轨道	分子轨道
A_{1g}	s、d_{z^2}	$\frac{1}{2}(\sigma_1+\sigma_2+\sigma_3+\sigma_4)$	$1a_{1g}$,$2a_{1g}$,$3a_{1g}$
A_{2g}	—	$\frac{1}{2}(h_1+h_2+h_3+h_4)$	$1a_{2g}$
A_{2u}	p_z	$\frac{1}{2}(v_1+v_2+v_3+v_4)$	$1a_{2u}$,$2a_{2u}$
B_{1g}	$d_{x^2-y^2}$	$\frac{1}{2}(\sigma_1-\sigma_2+\sigma_3-\sigma_4)$	$1b_{1g}$,$2b_{1g}$
B_{2g}	d_{xy}	$\frac{1}{2}(h_1-h_2+h_3-h_4)$	$1b_{2g}$,$2b_{2g}$
B_{2u}	—	$\frac{1}{2}(v_1-v_2+v_3-v_4)$	$1b_{2u}$
E_g	$\begin{cases}d_{xz}\\d_{yz}\end{cases}$	$\begin{cases}\frac{1}{\sqrt{2}}(v_1-v_3)\\\frac{1}{\sqrt{2}}(v_2-v_4)\end{cases}$	$1e_g$,$2e_g$
E_u	$\begin{cases}p_x\\p_y\end{cases}$	$\begin{cases}\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1-\sigma_3)\\\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_2-\sigma_4)\end{cases}$ $\begin{cases}\frac{1}{\sqrt{2}}(h_4-h_2)\\\frac{1}{\sqrt{2}}(h_1-h_3)\end{cases}$	$1e_u$,$2e_u$,$3e_u$

如果配位体有低能级 π^* 轨道可利用来作反馈相互作用，例如 CO 和 CN^- 等，就将会有一系列反键 π^* 轨道，它们处在 $b_{1g}(d_{x^2-y^2})$ 轨道之上，而且主要是在配位体上，其他的反键 σ^* 轨道将是非常不稳定的。

在 8.1.3 节中，大多数四方平面配合物具有 d^8 组态。这一结果与图 8.4.2 所示的能级图一致，8 个电子占据相对较稳定的 e_g，a_{1g}和 b_{2g} 4 个轨道，而能级较高的不稳定的 b_{1g}轨道是空的。

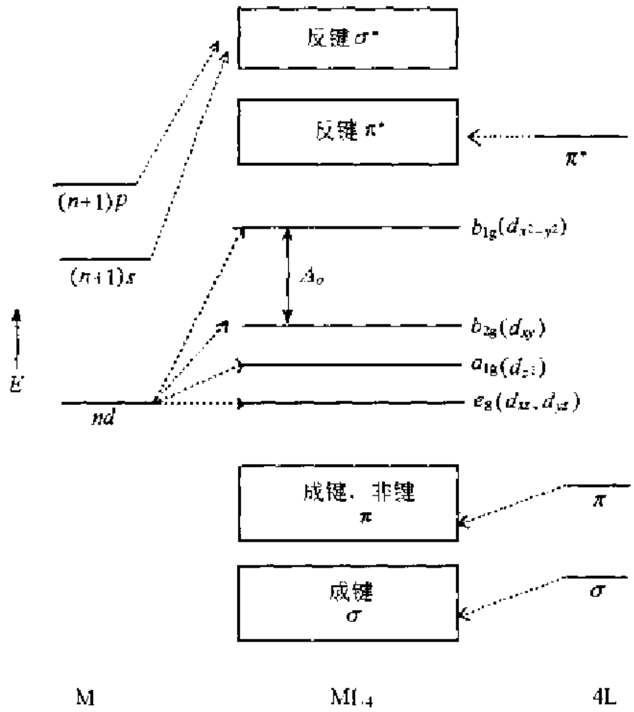


图 8.4.2 四方平面配合物 ML_4 的能级图[图中标以 π* 的能级方块仅出现在配位体具有低能级的 π* 轨道(例子包括 CO,CN^-,PR_3 等)]

利用图 8.4.2 所示的能级图,可以得出 3 种类型的电子跃迁:d-d,配位体到金属原子(L→M)和金属原子到配位体(M→L)的电荷转移。电荷转移是电子从高度定域的一个原子或基团的轨道转移到高度定域的另一个原子或基团的轨道。对 d^8 四方平面配合物,(a) 有 3 种自旋允许的 d-d 跃迁:电子从 b_{2g},a_{1g}和 e_g 轨道激发到 b_{1g}轨道;(b) 对称性允许的 L→M 电荷转移跃迁,即从 σ 或 π 成键轨道激发一个电子到 b_{1g}轨道;(c) M→L 电荷转移跃迁,即对 π 接受体配位体,从充满电子的 3 个"金属"能级激发一个电子到最低能级的"配位体"轨道上。

8.4.2 四方平面卤化物和氰化物的电子光谱

利用图 8.4.2 所示的能级图,可以容易地推导出适用于两类化合物的能级图:一类适用于卤化物的示于图 8.4.3,另一类用于氰化物的示于图 8.4.4。下面利用这两个图来解释四方平面配合物的一些光谱数据。

(1) d-d 谱带

$[PtCl_4]^{2-}$ 的溶液的 d-d 光谱示于图 8.4.5 中。谱带较弱是由于它们是对称禁阻的跃迁。如前所述,可望有 3 个谱带出现。下面直接将观察到的 3 个谱带指认于下:

$(2b_{2g} \rightarrow 2b_{1g})$　${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$　$21000 cm^{-1}$

$(2a_{1g} \rightarrow 2b_{1g})$　${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2g}$　$25500 cm^{-1}$

$(2e_g \rightarrow 2b_{1g})$　${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$　$30200 cm^{-1}$

轨道的符号参看图 8.4.3。

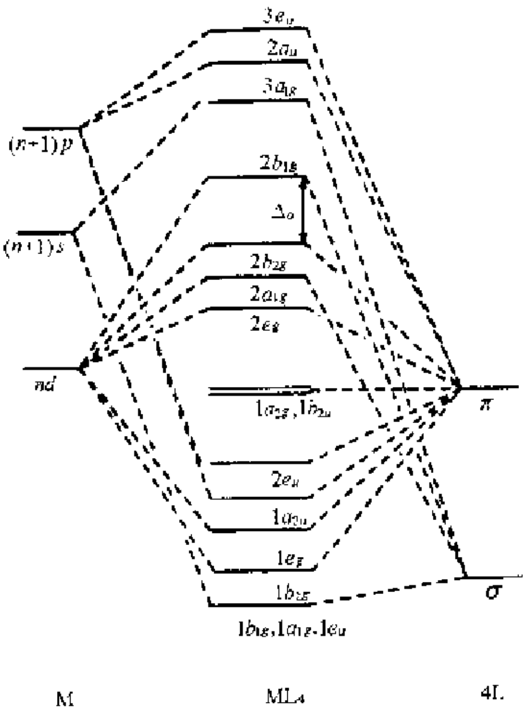


图 8.4.3 四方平面卤化物的能级图

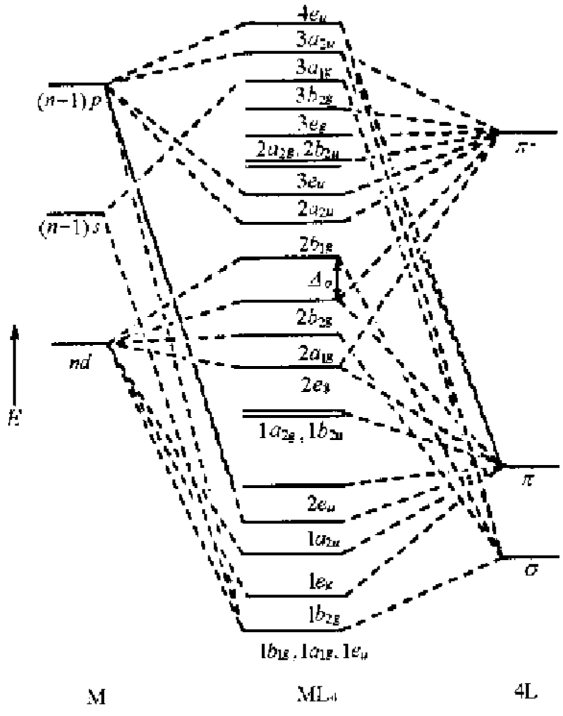


图 8.4.4 四方平面氰化物的能级图

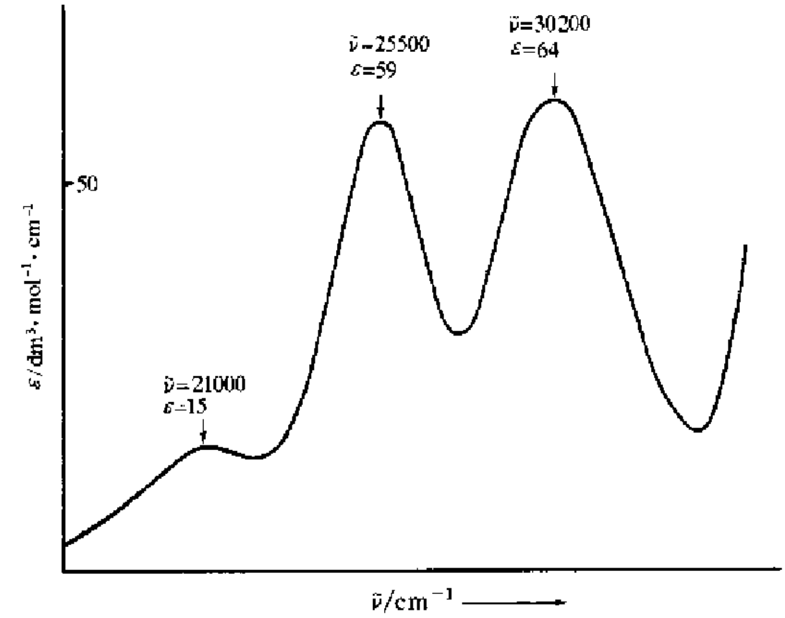


图 8.4.5 $[PtCl_4]^{2-}$的水溶液 d-d 光谱

(2) L→M 电荷转移

图 8.4.6 示出$[PdCl_4]^{2-}$的电子光谱，由图可见到两个强的谱带。从它们的能量和强度特征，可知它们是电荷转移谱带。和图 8.4.5 的 d-d 跃迁相比，电荷转移谱带处于高能态而且强度要高出 10^3 数量级。因此这些跃迁必定是对称允许的跃迁。借助图 8.4.3 的定性处理，可将谱带指认如下：

$(2e_u \rightarrow 2b_{1g})\ {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_u$ } 36000cm^{-1}
$(1b_{2u} \rightarrow 2b_{1g})\ {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2u}$ }

$(1e_u \rightarrow 2b_{1g})\ {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_u$ 44900cm^{-1}

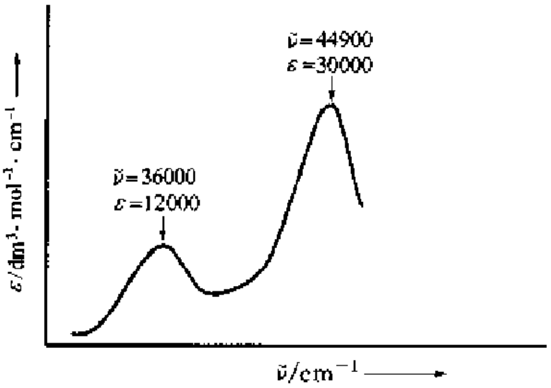


图 8.4.6 在含过量 Cl^- 的水溶液中，$[PdCl_4]^{2-}$ 的电荷转移光谱，这些谱带的强度大大强于 $[PtCl_4]^{2-}$ 中的 *d-d* 谱带

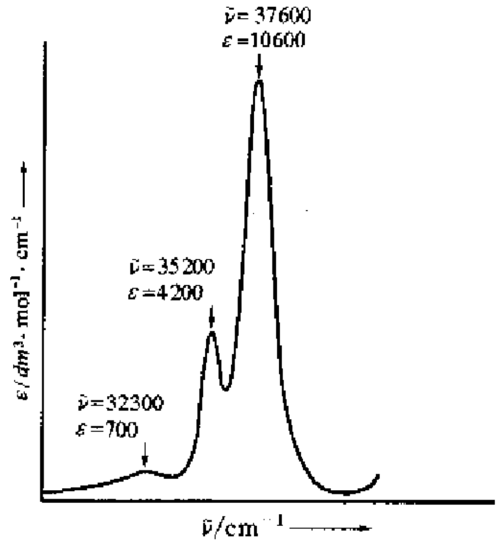


图 8.4.7 在水溶液中 $[Ni(CN)_4]^{2-}$ 的电荷转移光谱，它的谱带强度大大强于 *d-d* 跃迁谱带

(3) M→L 电荷转移

图 8.4.7 示出，在 $[Ni(CN)_4]^{2-}$ 电子光谱中有 3 个很接近的谱带。因为 CN^- 有空的低能级 π^* 轨道，这 3 个谱带可指认为从充满电子的金属原子 d 轨道能级($2e_g$,$2a_{1g}$和 $2b_{2g}$)跃迁到第一个可用的配位体能级($2a_{2u}$)上。表面上 $2a_{2u}$能级定域在 4 个 CN^- 基团，并被金属原子 p_z 轨道稳定化。这 3 个谱带可指认为：

$(2b_{2g} \rightarrow 2a_{2u})\quad {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1u}\quad 32300\text{cm}^{-1}$

$(2a_{1g} \rightarrow 2a_{2u})\quad {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2u}\quad 35200\text{cm}^{-1}$

$(2e_g \rightarrow 2a_{2u})\quad {}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_u\quad 37600\text{cm}^{-1}$

注意 ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1u}$ 跃迁是形式上对称禁阻，但它是 Laporte 允许跃迁($g \longleftrightarrow u$)。因此它的跃迁强度是处于对称禁阻的 *d-d* 谱带和对称允许的电荷跃迁谱带之间。

8.5 在过渡金属配合物中振动-电子相互作用

对一个中心对称的配合物，*d-d* 跃迁是 Laporte 禁阻的($g \nleftrightarrow g$)。但事实上这些跃迁可以观察到，这是由于振动-电子相互作用所引起，即振动的波函数和电子的波函数混杂的结果。定性地看，电子跃迁发生在瞬间的某些配合物的振动模式中，这些振动破坏了分子的对称性。当发生这种振动，状态失去"g"特性，使电子跃迁变成了少量的对称允许。图 8.5.1 示出一个八面体 ML_6 配合物的两种振动模式，它使分子失去对称中心。

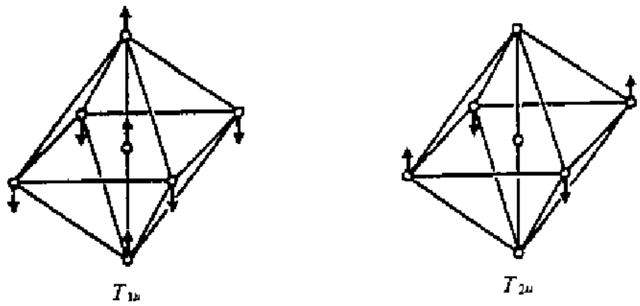


图 8.5.1 在一个八面体配合物 ML_6 中的两种振动模式,它使分子失去对称中心

当振动运动和电子运动产生偶合,从基态 ψ' 跃迁到激发态 ψ'' 的强度积分为:

$$\int(\psi'_e,\psi'_v)x(\psi''_e,\psi''_v)\mathrm{d}\tau \qquad (x \text{ 也可以是 } y \text{ 或 } z)$$

式中 ψ_e 和 ψ_v 分别为给定状态的电子的和振动的波函数。当用对称性来判别这个积分的数值时,首先注意 ψ'_v 是全对称型,因而可以忽略(这是因为它们在基态时都是全对称模式)。现在需要判断它们是否存在对称性为 Γ_v 振动,即使是 $\psi''_e\otimes\psi'_e$ 乘积表示,$\Gamma(\psi''_e\otimes\psi'_e)$ 不包含全对称表示 Γ_{TS},乘积表示 $\Gamma(\psi''_e\otimes\psi'_e)\otimes\Gamma_v$ 则包含。当 $\Gamma(\psi''_e\otimes\psi'_e)\otimes\Gamma_v$ 含有 Γ_{TS},强度积分不为零。同样,对 $\Gamma(\psi''_e\otimes\psi'_e)\otimes\Gamma_v$ 包含 Γ_{TS},就需要 $\Gamma(\psi''_e\otimes\psi'_e)$ 包含 Γ_v。

下面实例将能表明上述判断。对一个 d^1 八面体配合物 ML_6 的基态为 $^2T_{2g}$,而这个配合物的激发态为 ^2E_g。在 O_h 群中,$\Gamma_{x,y,z}$ 为 T_{1u}。同时,这个配合物有着下列振动模式:

$$\Gamma_{vib} = A_{1g} + E_g + 2T_{1u} + T_{2g} + T_{2u}$$

对 $^2T_{2g}\rightarrow{}^2E_g$ 跃迁,则有:

$$\Gamma_{2g}\otimes T_{1u}\otimes E_g = A_{1u} + A_{2u} + E_u + 2T_{1u} + 2T_{2u}$$

所以,对这个电子跃迁有一定强度,它必须伴随 T_{1u} 或 T_{2u} 对称性的振动一起进行。

最后再举一个例子结束本章的讨论。平面配合物 Cu(Phacac)$_2$ 具有 D_{2h} 对称性,它的结构示于图 8.5.2 中。在这化合物的晶体光谱中,观察到 4 个 y-极化谱带,它们是下面状态间的跃迁:

$$^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_g(\text{两重})$$
$$^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$$
$$^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{3g}$$

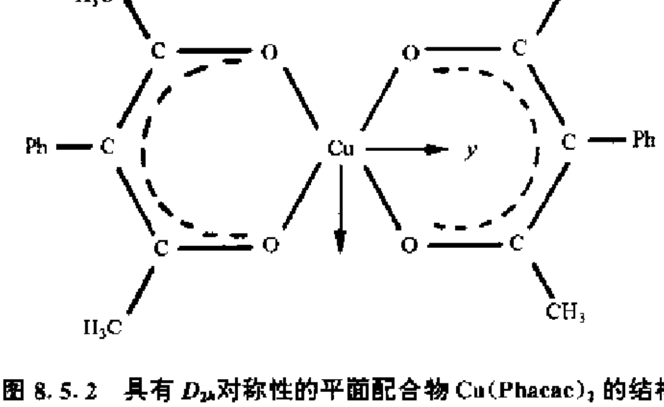


图 8.5.2 具有 D_{2h} 对称性的平面配合物 Cu(Phacac)$_2$ 的结构

属于 D_{2h}点群平面配合物 MA_2B_2 的"u"振动模式的对称性为 A_u,B_{1u},B_{2u}和 B_{3u},由此容易定出相应于禁阻跃迁而又获得强度的振动。

在 D_{2h}群中,$\Gamma_y=B_{2u}$,对$^2B_{1g}\rightarrow{}^2A_g$ 跃迁可得 $B_{1g}\times A_g\times B_{2u}=B_{3u}$,即 B_{3u}振动模式是必需的。对$^2B_{1g}\rightarrow{}^2B_{2g}$跃迁,$B_{1g}\times B_{2g}\times B_{2u}=B_{1u}$,即 B_{1u}振动模式是需要的。最后,对$^2B_{1g}\rightarrow{}^2B_{3g}$跃迁,$B_{1g}\times B_{3g}\times B_{2u}=A_u$,即 A_u 振动模式伴随电子跃迁。

参 考 文 献

[1] Figgis B N, and Hitchman M A. *Ligand Field Theory and its Applications*. New York: Wiley-VCH, 2000

[2] Kettle S F A. *Physical Inorganic Chemistry: A Coordination Chemistry Approach*. Oxford: Spektrum, 1996

[3] Carter R L. *Molecular Symmetry and Group Theory*. New York: Wiley, 1998

[4] Bersuker I. B. *Electronic Structure and Properties of Transition Metal Compounds: Introduction to the Theory*. New York: Wiley, 1996

[5] Kaufmann G B (ed). *Coordination Chemistry: A Century of Progress*. Washington, D C: American Chemical Society, 1994

[6] Ballhausen C J, and Gray H B. *Molecular Electronic Structures: An Introduction*. Reading, Mass.: Benjamin/Cummings, 1980

[7] Drago R S. *Physical Methods for Chemists*. 2nd ed. Fort Worth: Saunders, 1992

[8] Rodgers G E. *Introduction to Coordination, Solid State, and Descriptive Inorganic Chemistry*. New York: McGraw-Hill, 1994

[9] Lever A B P. *Inorganic Electronic Spectroscopy*. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 1984

第九章　晶体的对称群

9.1　晶体结构的周期性和点阵

9.1.1　晶体结构的周期性

晶体是原子或分子按照一定的周期性在空间排列形成的固体。晶体的分布非常广泛，自然界的固体物质中，绝大多数是晶体。气体、液体和非晶物质在一定的合适条件下，也可以转变成晶体。因为晶体状态是固体的热力学平衡态。在一定的热力学条件下，每一种确定化学组成的固体，对应着唯一的一种处于热力学平衡态的晶体。

晶体的周期性结构，是晶体最基本的，也是最本质的特征。

广义地说，周期性也是一种对称性，即平移对称性。这是由于晶体中重复的周期很小，它和原子间的距离同一量级，大约 1 nm 左右。而晶体的尺寸要大得多，若和毫米量级的晶粒相比，重复周期就很小。例如，若在空间的 3 个互相垂直的方向均以 1 nm 的重复周期排列，一粒边长为 1 mm 的立方体晶粒中包含的重复周期单位数目为：

$$(1\ \mathrm{mm}/1\ \mathrm{nm})^3=(10^6)^3=10^{18}$$

这个巨大的数目可以近似地认为晶体相对于重复的周期，空间是无限的，通过平移的对称操作可以使它复原，晶体具有平移对称性。

晶体的周期性结构和平移对称性使得晶体具有一些共同的基本性质：

1. *对称性*

晶体内部的微观结构具有平移对称性，使晶体的对称性具有其显著的特征，例如只能有 1，2，3，4，6 次旋转对称，而 5 次和 6 次以上的旋转对称都是不允许的。在过去的一百多年中，晶体的对称性受到人们极大的关注，成为重要的科学研究领域，对晶体对称性研究工作得到很大的发展。例如，严格地推导出晶体的 32 种点群和 230 种空间群，建立起晶体学的对称性理论，指导着晶体材料科学研究的发展，指导着晶体内部微观结构的测定。

本章的中心内容就是讨论晶体的对称性。

2. *自发地形成多面体外形*

晶体的这种性质又称为自范性或自限性。晶体具有自发地形成封闭的几何多面体形态，由晶面、晶棱及顶角等几何要素所包围、所封闭。晶体能自己限定占据一定的空间而和周围介质分开。晶体的晶面是晶体生长过程中自发形成的，而不是人工磨制的。非晶物质如玻璃就不能自发地形成多面体形态。

晶体具有多面体外形的性质，是由晶体内部周期性结构所决定的。不同的晶体由于化学成分不同、重复周期的大小不同，所以具有不同的形状，可以根据晶体的形状了解晶体内部的周期性，并可用以鉴别晶体的品种。

晶体的多面体外形，表面光洁，线条笔直、对称排布、美丽而完整，很早就吸引着人们的注意，是早期对晶体进行研究的内容，并建立起几何晶体学，提出许多重要的定律，例如：

(a) Euler 定律：晶体凸多面体的晶面数(F)、晶棱数(E)和顶角数(V)存在着以下的关系式：

$$F+V=E+2$$

(b) 晶面夹角守恒定律：同一物质同一晶型的所有晶体，相应晶面(以及晶棱)之间的夹角恒定不变。

(c) 有理指数定律：选择晶体的三条不共面的晶棱作为坐标轴，当一对晶面和这三个轴的截距分别为 p_1、p_2、p_3 和 p_1'、p_2'、p_3'，则各轴上截距之比的数值可化简为有理数，即：

$$\frac{p_1'}{p_1}:\frac{p_2'}{p_2}:\frac{p_3'}{p_3}=h:k:l$$

式中 h,k,l 为整数。若某个晶面和某个晶轴平行，这个晶面和该轴的截距变为无穷大时，可令这个面和 3 个轴的截距作为分母，该轴截距之比由无穷大变为 0，仍为有理数。

(d) 晶带定律：晶带是指晶体上晶面相交成平行晶棱的那些晶面的总称。晶带定律指出：两个晶带相交的平面为一可能的晶面。每个晶面至少和两个现实的或可能的晶面平行，因为任何平行于两条可能的或现实的晶棱的平面就是一个可能的或现实的晶面。

上述这些定律正是晶体周期性结构在外形上的反映，它们为深入认识晶体内部微观结构的周期性打下基础。

3. 各向异性

这种性质又称异向性，它是指晶体的性质在一般情况下随着方向的不同而存在差异。例如电导率、热膨胀系数，折光率和机械强度等不同的方向上有着差异。晶体的这种特性和它内部周期性结构密切相关。在周期性结构中，不同方向上原子或分子的排列情况不同，因而反映它的物理性质的差异。玻璃等非晶物质，不会出现各向异性，而是等向性。

4. 均匀性和具有确定的熔点

一块晶体内部各个部分的宏观性质是相同的，例如有着相同的化学组成，相同的密度等。晶体的均匀性来源于晶体中原子周期排列的周期很小，宏观观察分辨不出微观的不连续性。

在晶体的周期性结构中，各个周期内部原子的排列方式和结合力相同。当温度升高，热振动加剧，达到熔点时，各个周期内部都处于吸热熔化过程，而使温度恒定不变，显现出确定的熔点。

气体、液体和玻璃体也有均匀性，那是由于原子或分子杂乱无章地分布，其均匀性来源于原子分布的统计性规律。

玻璃体没有一定的熔点，因为它没有周期性结构，各部分的结合力有强有弱，将玻璃加热温度升高，结合力较弱处先熔化，逐渐变软，粘度变小。温度再升高，熔化更多，成为粘稠液体。在这过程中，没有温度恒定不变的时候，很难指出哪一个温度是它的熔点。

5. 衍射性

晶体结构的周期大小和 X 射线及电子流的波长相当，可作为三维光栅，使 X 射线和电子流产生衍射现象，它们正是用以研究晶体内部微观结构的重要方法。

9.1.2 结构基元和点阵

前面谈到晶体最基本的特征是具有周期性结构，即在晶体内部三维空间中，原子的排列按周期规律隔一定距离重复出现。每个重复的单位相同，通过平移操作，操作前后完全相同，不可

分辨。这就说明在晶体结构内部重复排列的基本单位应当具有相同的化学组成，相同的化学结构，而且由于平移操作不涉及任何转动成分，要求重复单位在空间的取向应当相同，各单位周围还应当有相同的环境。

在晶体周期结构中，具有相同的化学组成、相同的化学结构、相同的空间取向，和相同的周围环境，能够通过平移操作在空间得以重复的基本结构内容叫做结构基元。

为了研究晶体中结构基元排列的周期性，将每个结构基元抽象成一个几何上的点表示而不考虑结构基元中包含的具体内容和具体结构，集中反映结构基元在晶体中的周期重复方式。这些从晶体中无数个结构基元抽象出来的一组点形成点阵。点阵是在空间任意方向上均为周期排布的无限个全同点的集合。

在点阵中，连接任意两点的矢量进行平移时，能使点阵复原。或者说，当矢量一端落在任意一点阵点上，另一端也必定落在点阵点上。点阵中的每个点都具有相同的周围环境。若用单位平移矢量表示，按连接点阵中任意两点的矢量：

$$t_{mnp}=ma+nb+pc$$

对点阵进行整体平移后，新点阵和原点阵完全相同，不可分辨。

图 9.1.1 示出一些按照一维、二维和三维周期排列的结构基元和点阵的实例。(a)为 NaCl 晶体中一些晶棱方向上原子排列的情况，结构基元为相邻的 1 个 Na^+ 和 1 个 Cl^-；(b)为伸展的聚乙烯链的结构情况，结构基元为—CH_2-CH_2—；(c) 为等径原子的最密堆积层的结构，虚线画出的平行四边形单位为一个结构基元，它包括 1 个原子；(d)为层形石墨分子，其结构基元由两个 C 原子组成，如虚线画出的单位；(e) 为 CsCl 结构，画虚线的立方体为一个结构基元、它包括 1 个 Cs^+ 和 1 个 Cl^-；(f) 为金属钠的结构，属于立方体心，每一个原子为一个结构基元在虚线画出的立方体中含 2 个结构基元；(g) 为金属铜的结构，虚线画出的立方体中含 4 个 Cu 原子，它也可以画出只包含 1 个 Cu 原子平行六面体单位，如点线所示，结构基元为 1 个 Cu 原子；(h) 为金刚石结构，相邻两个 C 原子组成一个结构基元，取顶角上和面心上的原子作点阵点，构成和金属铜那样的立方面心结构。

图中的许多实例帮助我们了解结构基元的含义。结构基元是指周期地重复排列的结构中，能够通过平移操作而使结构复原的基本结构单位。结构基元不同于化学组成的基本单位，如聚乙烯的化学组成的基本单位为—CH_2—，而结构基元则为—CH_2-CH_2—。石墨结构中每个 C 原子都以平面正三角形的方式和相邻的 3 个 C 原子成键，但是不能把每个 C 原子都当作点阵点，因为它不符合点阵的基本要求，而只能将相邻的两个 C 原子合在一起组成一个结构基元。同样，在金刚石结构中，虽然每个 C 原子都是按正四面体的方式和周围 4 个 C 原子成键，但仔细观察相邻两个 C 原子它们周围的 4 个键在空间取向不同、周围环境不同，不能以每个 C 原子作为结构基元，而只能将相邻的两个 C 原子合在一起组成一个结构基元。

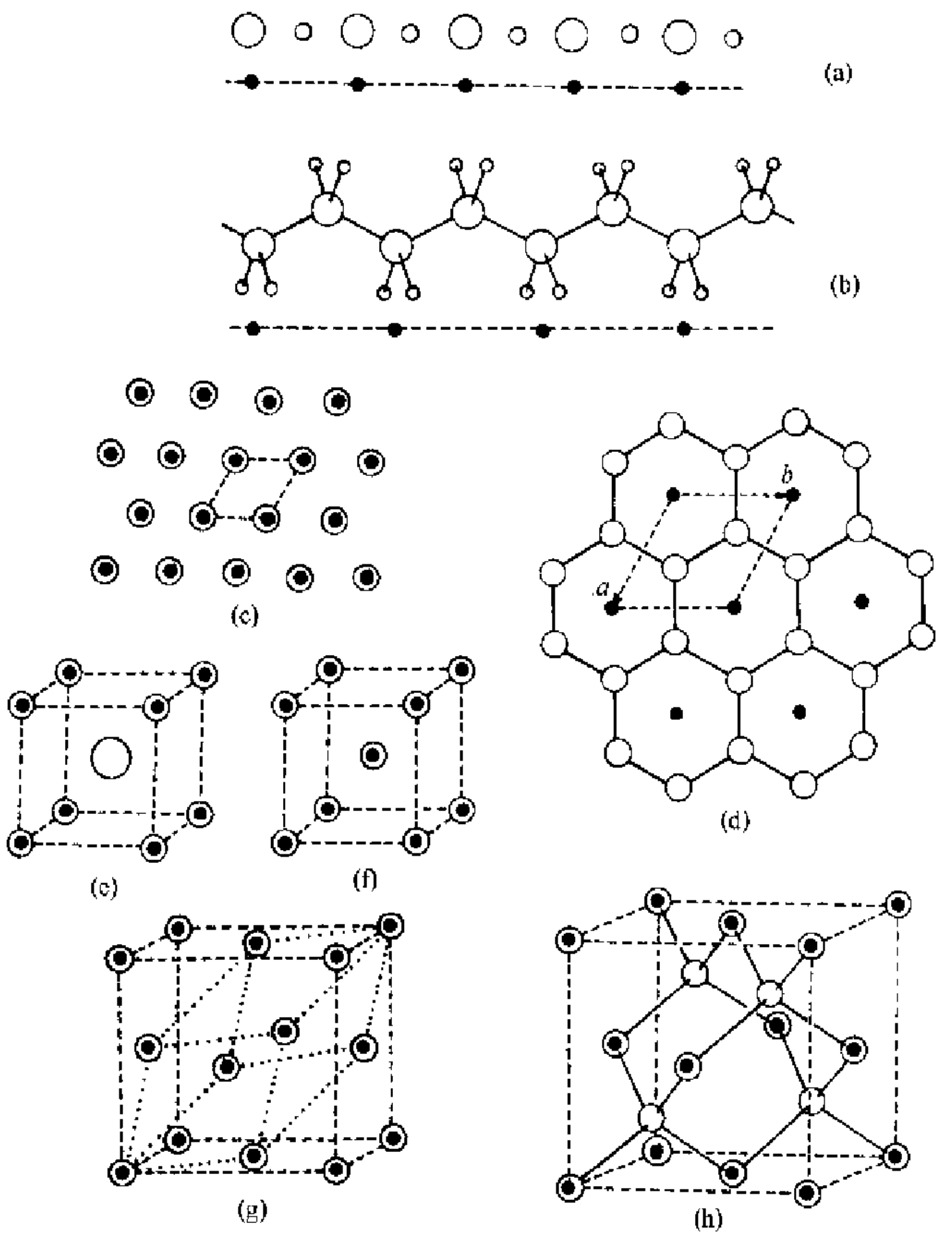


图 9.1.1　一些一维、二维和三维的周期结构及点阵（图中黑点表示点阵点）

9.1.3　点阵单位和晶胞

在点阵中必可选择 3 个不共面的单位矢量 $\boldsymbol{a}$,$\boldsymbol{b}$,$\boldsymbol{c}$。由单位矢量线性组合所得的平移矢量为：$t_{mnp}=m\boldsymbol{a}+n\boldsymbol{b}+p\boldsymbol{c}$($m$,$n$,$p$ 均为整数)。当原点处在点阵点上，t_{mnp}的端点的集合即为周期排布的无限个全同点，或称为该平移矢量所代表的点阵。

单位矢量 $\boldsymbol{a}$,$\boldsymbol{b}$,$\boldsymbol{c}$ 将空间点阵划分成并置的平行六面体单位，称为点阵单位，如图 9.1.2(a)所示。空间点阵选定 3 个单位矢量后，按单位矢量将各点阵点连上线，这时空间点阵形成由线连成的格子，称为晶格，如图 9.1.2(b)。晶格和点阵相比，它用直线把晶体的周期性划分出一个个并置排列的平行六面体，相互占满空间没有任何空隙。点阵和晶格有着完全相同的意义，都是从实际晶体结构中抽象出来，表示晶体周期性结构的一种理想化模型。

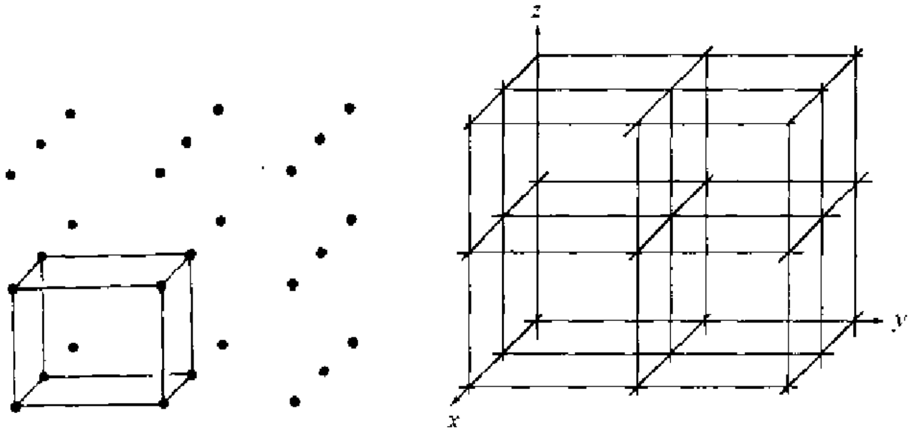


图 9.1.2 空间点阵和晶格

单位矢量的选择不是唯一的，一般对选择作出一定的要求：(a) 3 个不共面的单位矢量 $\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$、$\boldsymbol{c}$ 尽可能地短，而且按右手坐标轴系来定 $\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}$ 和 $\boldsymbol{c}$；(b) 相应的单位尽可能反映晶体的对称性；(c) 所选择的平行六面体中各棱边之间的直角的数目最多，不为直角者应尽量接近于直角。

从晶体结构来看，按点阵单位划分晶体的周期性结构所得到的重复单位，称为晶胞。由于点阵只反映了晶体周期性结构的重复方式，是抽象的，而晶胞则是具体的、实际的，按晶胞进行平移堆积，就得到晶体。单位矢量 $\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{c}$ 既是规定点阵单位，也是规定晶胞。矢量 $\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{c}$ 的长度 a，b，c 及其相互间的夹角 α，β，γ 称为点阵参数或晶胞参数：

$$a=|\boldsymbol{a}|,\qquad b=|\boldsymbol{b}|,\qquad c=|\boldsymbol{c}|$$

$$\alpha=\boldsymbol{b}\wedge\boldsymbol{c},\qquad \beta=\boldsymbol{a}\wedge\boldsymbol{c},\qquad \gamma=\boldsymbol{a}\wedge\boldsymbol{b}$$

晶胞中原子的坐标位置用 (x,y,z) 表示，其意义是指由晶胞原点指向原子的矢量 $\boldsymbol{r}$，用单位矢量 $\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{c}$ 表达：

$$\boldsymbol{r}=x\boldsymbol{a}+y\boldsymbol{b}+z\boldsymbol{c}$$

研究晶体结构就是要了解晶胞的两个基本要素：一个是晶胞的大小和形状，即晶胞参数 a，b，c，α，β，γ；另一个是晶胞内部各个原子的坐标位置，即 (x,y,z)。有了这两个方面的数据，整个晶体的空间结构也就知道了。

9.1.4 实际晶体和一些与晶态有关的物质形态

1. 实际晶体

实际晶体是相对于理想晶体而言，后者是将晶体的结构按点阵结构进行描述的一种完美状态。具有严格点阵结构的晶体称为理想晶体。实际上，不论是天然生长的或实验室或工厂生产的晶体，多少都有缺陷。晶体中一切偏离理想的点阵结构都称为晶体的缺陷。

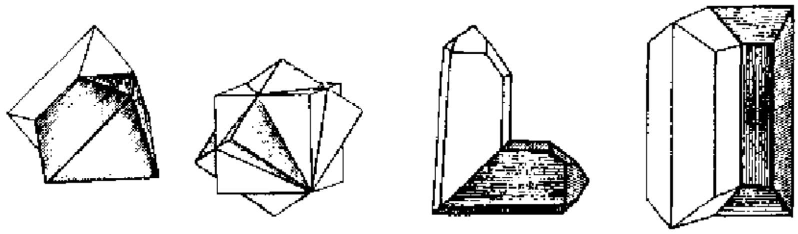
理想晶体对应于静态点阵结构，但是晶体的热振动是晶体的内在属性，不应视为晶体的欠完美。晶体的有限大小存在着边界效应，对于严格的平移对称性，只能作为一种近似的模型。用 X 射线衍射法研究晶体结构时，所测的结果已对热振动进行了时间的平均，对于毫米量级的晶粒，由于所含结构基元数目巨大，边界效应可予忽略，但对纳米量级的晶粒，表面效应已影响到体系的宏观性质。讨论晶体缺陷时，热振动和边界效应有时不算在内。

晶体的缺陷按几何形式分有：点缺陷、线缺陷、面缺陷和体缺陷。在点缺陷中有空位、杂质原子、间隙原子、错位原子和变价原子等，它包括化学组成不均一和原子的空间排布欠规整等成分和几何的因素。在线缺陷中主要存在亚微观的位错，严重影响晶体的力学性能。在面缺陷中堆垛层错破坏有序规律。在体缺陷中，晶畴和晶体中存在另一结构物相、气泡、杂质或偏离整体成分的固溶体区域，一般体缺陷是指晶体中各个小晶粒内部存在的缺陷。

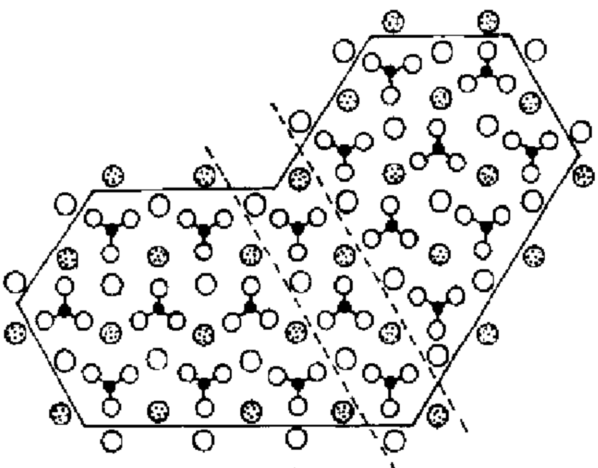
实际晶体就是我们所接触到的各种晶体，是或多或少包含缺陷的晶体。对于晶体缺陷要从两方面来看：一方面缺陷影响到晶体的性质，使晶体的某些优良性质下降，例如金属晶体中存在位错，原子间的结合力减弱，使金属的机械强度降低。另一方面缺陷能改变晶体的性质，在晶体中造成种种缺陷，就可以使晶体的性质有着各种各样的变化；改变缺陷的形式和数量，就可制得所需性能的晶体。所以晶体缺陷正是人们改造晶体，使之成为具有特定性能的材料。

2. 双晶

双晶又称孪晶，是指同一种晶体中的两部分或几部分相互之间不是由同一点阵所贯穿，但它们却是规则地连生在一起形成的晶体。孪晶中两部分的界面上的结合方式随晶体结构而异，但却是两部分晶体所共有的结构。图 9.1.3(a)示出若干孪晶晶体形态和(b)示出文石($CaCO_3$)的孪晶示意图，图中虚线之间的结构和左右两部分晶体相同。



(a)



(b)

图 9.1.3 (a)若干孪晶晶体形态；(b)文石($CaCO_3$)的孪晶

(图中三角形的基团为 CO_3^{2-}，花白两种球是指高低不同的 Ca^{2+})

3. 单晶和多晶

单晶和多晶是按所使用的晶体是否基本上为同一点阵所贯穿来区分，当所用的晶体可以用单一点阵描述则称为单晶。现在用衍射法研究晶体结构时，主要是用单晶体，这种单晶的尺

寸较小，一般小于 1 mm，在这一颗小于 1 mm 的晶粒中，要求由同一点阵所贯穿，不存在双晶或连生等现象。在用作晶体材料时，一般要用到单晶体，而且单晶颗粒越大越好，有的以厘米或分米计，甚至大到以米计，在这块大的单晶体中，按照一定的方向切割磨制成晶体器件，重要的单晶体材料有：

半导体晶体：如硅(Si)、锗(Ge)、砷化镓(GaAs)等；

非线性光学晶体：如 α-碘酸锂(α-$LiIO_3$)、磷酸二氘钾(KD_2PO_4)、磷酸钛氧钾($KTiOPO_4$)、β-偏硼酸钡(β-BaB_2O_4)等；

光学晶体：如水晶(α-SiO_2)、氯化钠(NaCl)、溴化钾(KBr)、方解石($CaCO_3$)等；

激光晶体：红宝石(Al_2O_3:Cr)、掺镝的氟化钙(CaF_2:Dy)等；

电光晶体：铌酸锂($LiNbO_3$)、钽酸锂($LiTaO_3$)等。

作宝石用的金刚石单晶体，超过 100 克拉(20 克)就非常名贵了。

多晶是由随机取向的微小单晶形成的聚集体。例如一块金属，通常是多晶体，晶粒大小并不相等，它的性能是这个集合体的表现。岩石、水泥、钢铁等一般都是多晶体。多晶固体中的晶粒若具有某种择优取向的结构状态，称为织构。

4. 液晶和塑晶

晶体和液体之间存在着两种中间状态：像晶体的液体和像液体的晶体，前者称为液晶，后者称为塑晶。

在晶体和液体之间出现中间状态，是因为熔化时会产生两种无序作用：平动作用和转动作用。通常晶体的熔化会同时产生平动无序和转动无序，但是也有一些材料出现其中一种运动比另一种运动容易得多，因而出现和这两种转变相联系的中间状态。按晶体具有平移对称性的特点，一旦失去这种特征的对称性，就变成了液体。液晶是先熔化失去平移对称性，再在升高温度后产生转动。塑晶是先进行转动但从统计看依然保持平移对称性，再在升高温度后熔化而失去平移对称性。图 9.1.4 示出液晶和塑晶升温时转变的过程。

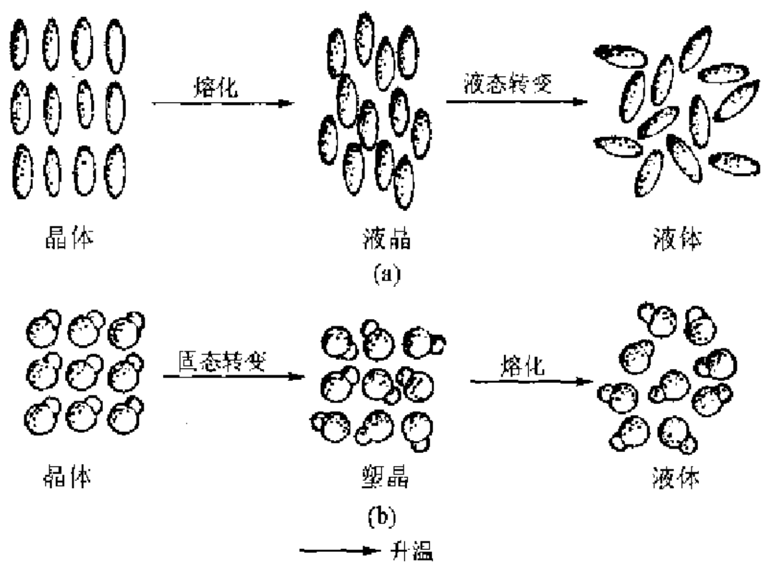


图 9.1.4 (a) 液晶和(b)塑晶在升温过程中出现的变化情况

由图 9.1.4(a)可看出，液晶已失去了平移对称性，因此他不再具有晶体结构的特征。但是由于分子平行地排列，沿某一方向有序，因而它仍具有异向性的特征，并为它的广泛应用建立起基础。由于分子的形状和性质不同，液晶分子的堆积排列，具有多种形态，出现多种特殊的性质和应用，例如制作电光显示的电子器件等。

塑晶的分子一般接近球形，如图 9.1.4(b)所示。在塑晶中分子的重心依然保持周期性的点阵结构，具有晶体的平移对称性，本质上仍是晶体。在塑晶中，阻碍分子转动的势垒较小，可以在平衡位置转动；另外分子间的结合力较弱，又没有方向性，分子间滑动比较容易，使晶体具有较大可塑性。塑晶的一个重要特征是熔化熵小，其原因是晶体在熔化前就已发生分子旋转的固态转变，出现了取向无序化，因此塑晶和熔化的液体间差别很小。塑晶的另一个特点是液态存在的温度范围很窄。

9.1.5 准晶体

准晶体或准晶是准周期晶体的简称。准晶虽无周期性，但有严格的位置序，具有准点阵结构，它不是非晶态，不是孪晶，而是一种特殊的晶体，或称为非周期性晶体。

晶体最基本的特点是具有周期性结构，即有平移对称性或点阵结构。由于这一特性，使晶体中不允许存在五次或六次以上的对称轴，因而晶体的外形或衍射图也都应当符合这种规律。但是从 1984 年起，人们发现一些物质具有 5 次、8 次或 10 次对称轴，例如，图 9.1.5 示出具有五角十二面体形貌的 AlCuFe 准晶的晶粒；图 9.1.6 示出具有 10 重对称的 Al-Co-Cu 准晶的 X 射线衍射图。



图 9.1.5 AlCuFe 准晶形貌

[参看：Tsai A P, Inoue A, and Masumoto T. *Jpn J Appl Phys*, **26** L1505 (1987)]

什么是准晶体？什么是准周期性或准点阵？下面以一些数列和图形的实例，展示出没有周期性而有严格位置序的结构，它们就是准周期性结构或准点阵。而具有准周期性结构的物体就是准晶体。

1. Fibonacci 数列和有关的结构

Fibonacci 数列是 0,1,1,2,3,5,8,13,21,34,…即 $f_{n+1}=f_n+f_{n-1}$。

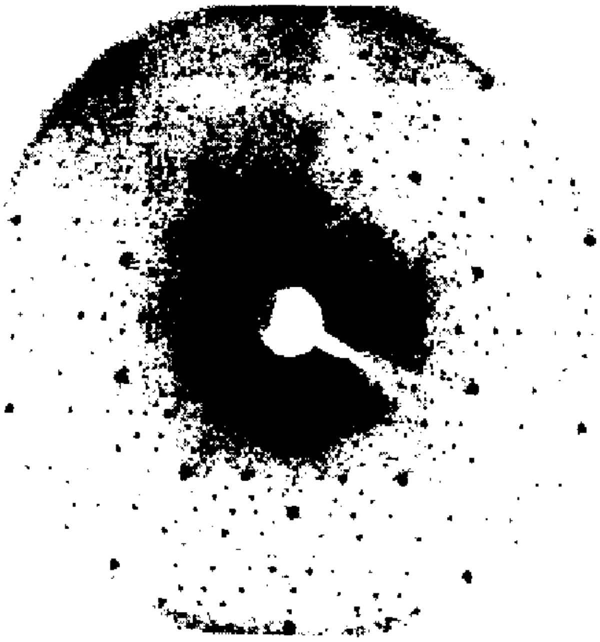


图 9.1.6　Al-Co-Cu 准晶的 X 射线衍射图

这个数列是 Fibonacci 在 13 世纪研究兔子繁殖得出的。假设一对(一公一母)大兔子(L)每月生一对(也是一公一母)小兔子(S),即 $L\to LS$。过一个月后,这对大兔子又生一对小兔子($L\to LS$),而原来的一对小兔子已长成一对大兔子($S\to L$),即 LSL。这样继续繁殖的结果是:

链		L 数	S 数	$(L+S)$数
f_1	L	1	0	1
f_2	LS	1	1	2
f_3	LSL	2	1	3
f_4	$LSLLS$	3	2	5
f_5	$LSLLSLSL$	5	3	8
f_6	$LSLLSLSLLSLLS$	8	5	13
f_7	$LSLLSLSLLSLLSLSLLSLSL$	13	8	21
…	…	…	…	…

L、S 和 $L+S$ 的个数都满足 $f_{n+1}=f_n+f_{n-1}$ 递增的关系,即每个数是前两个数之和。值得注意的是 S 和 L 的排列并不是任意的,而是和周期点阵结构密切联系.是准周期系列,是一种准点阵。下面以二维正方点阵出发来理解。

图 9.1.7(a)是二维正方点阵,选取其中一个斜率为 $\tau=(1+\sqrt{5})/2=1.61803\cdots$ 的条带,宽度正好容纳一个单胞。将这个条带中的点阵点垂直投影到斜率也为 τ 的直线 AB 上,这些投影点的间距有大(L)有小(S),其次序为 $LSLLSLSL\cdots$ 准周期系列。而大和小的长度比为: $L/S=\tau$。若将所选条带的斜率略为改变,成为 2/1,同样投影到斜率为 2 的直线 AB 上,则可得到 $LLSLLSLLS\cdots$ 周期点列,如图 9.1.7(b)所示。由此图说明:(a)准周期点阵可由高维空间的周期点阵得出,即在一周期点阵中蕴藏着低维的准周期点阵;(b)准点阵可近似由一系列 f_{n+1}/f_n 的周期点阵表达;f_n 越大,周期越长,也更逼近准点阵。

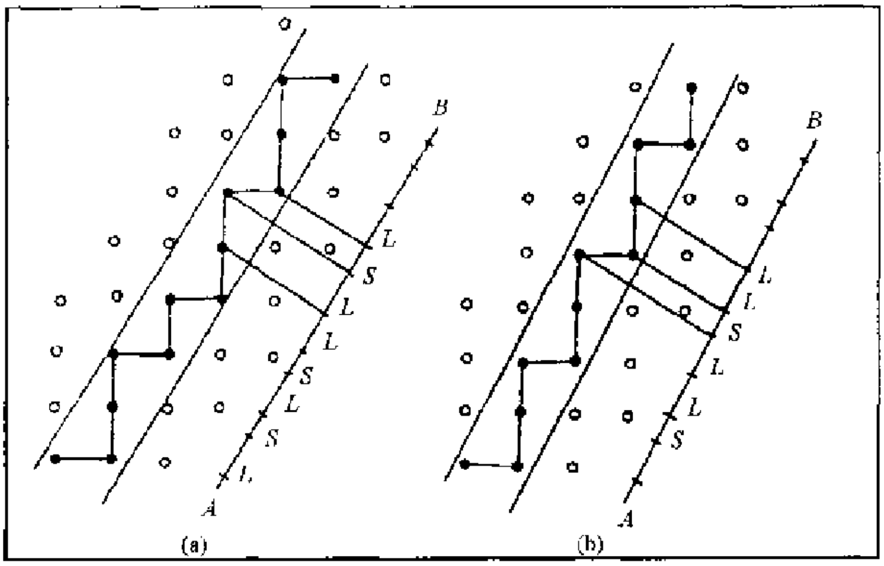


图 9.1.7 (a) 将二维正方点阵中一个斜率为 τ，宽度容纳一个单胞的条带中的阵点(实心黑点)，垂直投影到 AB 线上的情况；(b) 斜率为 2/1 的投影

2. Penrose 图

Penrose 图是由边长相等的四种拼块拼接而成：正五边形(P)，36°顶角的五角星形(S)、菱形(H)和船形(B)，如图 9.1.8 中的细线所示。拼接既不允许留有空隙，也不允许覆盖，有如用木块铺地板一样。为了保持拼图的非周期性，拼块的拼接应遵循严格规律。例如将四维空间中的立方点阵投影到一张二维平面上，当投影取向的选择与 τ 有关，就可得出五重对称的非周期 Penrose 图。所以 Penrose 图中的结点都有固定的位置，它的傅里叶变换也显示五重对称和长程位置序，圆满地解释五重对称准晶的电子衍射图中有明锐的衍射斑点和五重旋转对称性。因此，Penrose 图很快就被广泛地接受为二维十重对称准晶的模型。

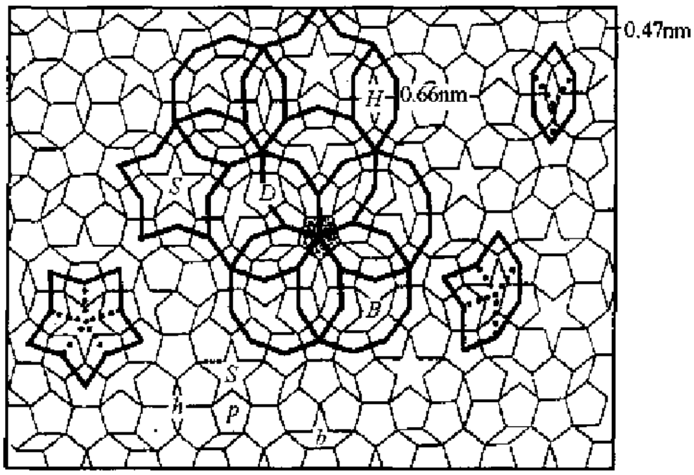


图 9.1.8 五重对称非周期 Penrose 拼接图(细线)

[在正五边形(P)之间有 36°顶角的菱形 H，船形 b，和五角星形 S。将正五边形的中心连接(粗线)，可以得到 72°顶角的扁六边形 H，船形 B，五角星形 S。两个 H 及一个 B 构成一个正十边形 D，相邻 D 之间可以重叠，共有一个 H。]

将 Penrose 图的概念推广到三维空间，采用边长相同的厚的（顶角为 72°和 108°）和扁的（顶角为 36°和 144°）两种菱面体，可以堆积成布满三维空间，且具有二十面体对称性。这些菱面体的顶点构成三维的二十面体准点阵。厚的菱面体对在三次轴上的两个顶点所张的立体角为$\frac{\pi}{5}=36°$，其他六个顶点的立体角为$\frac{3\pi}{5}=108°$；扁的菱面体对在三次轴上的两个顶点所张的立体角为$\frac{7\pi}{5}=252°$，其他六个顶点的立体角为$\frac{\pi}{5}=36°$。二十面体准点阵也可描述为六维空间超立方点阵中的一个"薄片"在三维超平面上的投影。

郭可信等指出，若某晶体中含有大量二十面体配位多面体的结构，则将和这晶体成分相同的熔体急冷，就有可能得到二十面体平行排列的准晶。在这一思想指导下，他们在$(Ti,V)_2Ni$，Ti_2Fe，Mn_3Ni_2Si，$Al_{45}Cr_7$ 等合金相中发现了二十面体准晶。

尽管如此，还是不断有人对准晶的 Penrose 图模型提出质疑。首先是四种拼块（Penrose 后来曾进一步将其简化为顶角分别为 36°和 72°两种菱形拼块），为什么一种物质内要有多种重复单元呢？其次，Penrose 图的严格拼接规律和长程位置序如何能在急冷凝固中得以实现？第三，Penrose 图难以阐明准晶生长的稳定性。另外，十重对称 Al-Co-Cu 及 Al-Ni-Cu 准晶的高分辨电子显微像经常显示直径约为 2nm 的十边形。这为正十边形覆盖理论的发展提供了条件。

3. 覆盖理论和准晶的结构

针对上述对 Penrose 图准晶模型的质疑，Gummelt 从正十边形的覆盖出发，在探索十重对称准晶的模型中，提出覆盖理论：首先，她设计一种双色十边形，如图 9.1.9(a)，在保持各自的构型条件下重叠覆盖，形成多种重叠形式，如图 9.1.9(b~f)。其中有扁六边形 H(见 b)，船形的一部分(见 c 和 d)和五角星形 S 的一部分(见 e 和 f)。其次，由正十边形覆盖，可得出准周期排列，与 Penrose 图完全一致，如图 9.1.8 中所示。第三，将双色正十边形的覆盖改为单色正十边形的覆盖，既可给出由 H,B,S 三种多边形构成的准周期排列，也可以给出周期结构，为准晶和周期性晶体之间构建了互相沟通的桥梁。

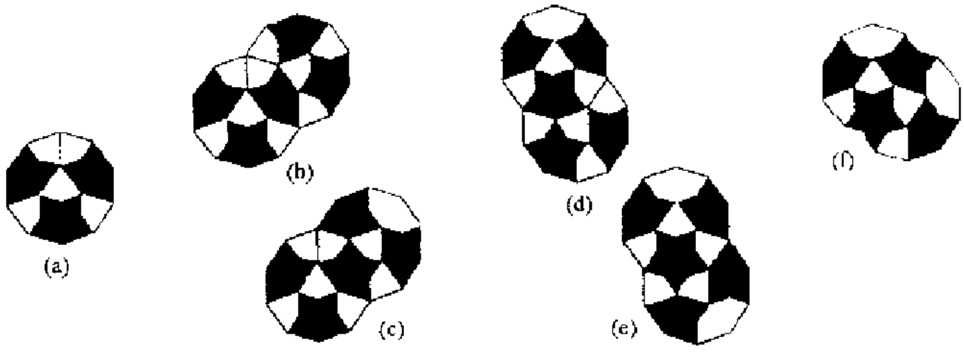
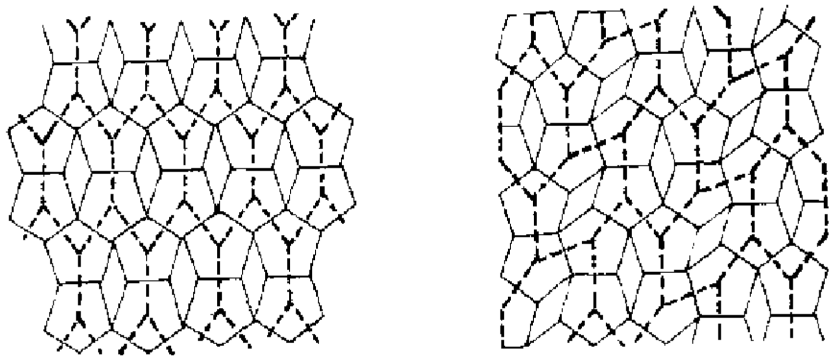


图 9.1.9 双色正十边形的重叠

由正五边形(p)和 36°顶角菱形(h)的拼接(细线)，可看作 72°顶角的扁六边形 H 定向排列(粗线)而成，如图 9.1.10(a)所示。单斜晶系 $Al_{13}Co_4$ 晶体和正交晶系 Al_4Mn 晶体具有这种结构。当两种 H 单元按不同方向交替地周期排列，如图 9.1.10(b)所示，其结构和正交晶系的 Al_3Mn 的(010)层结构相同。这两种结构也在 Ga_6Mn_5 合金的十重孪晶中观察到。



(a) (b)

图 9.1.10 由正五边形(*P*)和 36°顶角菱形(*H*)拼接(细线)形成由扁六边形 *H* 排列(粗线)组成的周期结构

(a) 一种定向;(b) 两种定向

在 Ga-Mn 合金的[010]高分辨电子显微像中,还观察到完全由相同取向的船形 *B* 单元按底心正交排列的近似晶体相,如图 9.1.11 所示。上述这些晶体结构单元 *H*、*B*、*S* 和准晶相同外,其成分也和相应的准晶相近,准晶文献称这种晶体为准晶的近似晶体相(crystalline approximant)。

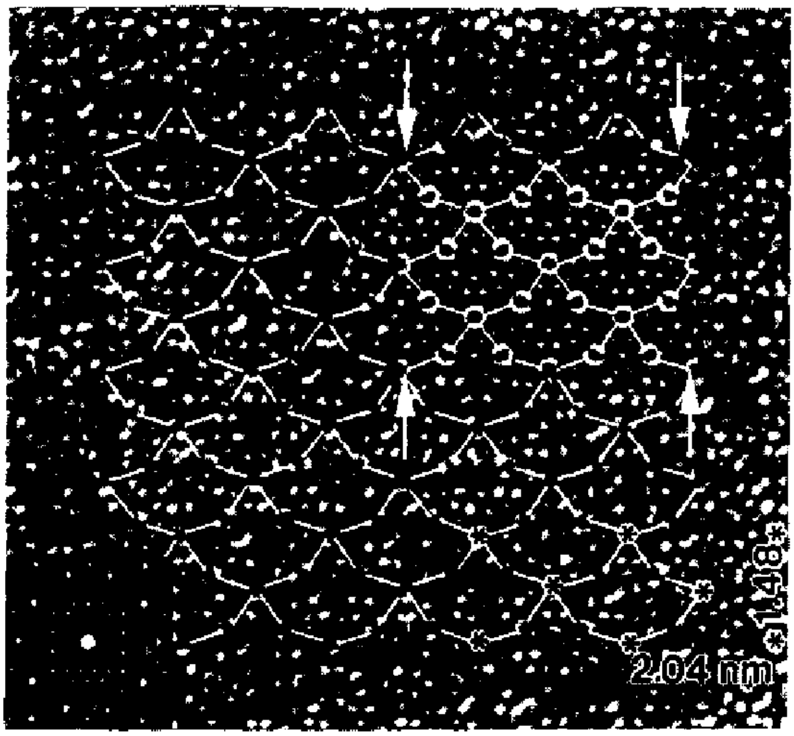


图 9.1.11 正交 Ga-Mn 的[010]高分辨电子显微像

[内暗外亮大像点连接成同一取向的船形 *B*,构成底心矩形平面晶胞(用 * 标明),模拟的高分辨电子显微像用箭头标明,左下角示出强点呈十重对称的[010]电子衍射图。郭可信教授提供]

根据覆盖理论，可以对准晶的结构、性质及其和周期性晶体间的关系有明确的理解：首先，准晶中只有一种正十边形的重复单元，称为"准晶胞"。其次，相邻单元的覆盖是近程操作，只要求十边形部分重叠。第三，它能较好地描述准晶的生长过程，重叠部分已经在原有的十边形单元中存在，可以作为新生长出的十边形单元的核。重叠部分越大，新单元越容易生长。重叠数目越多，单位面积内的十边形数目越多，十边形中心间的距离越短。第四，如果十边形单元是一种低能量的原子簇，准晶的能量也就越低。从这个角度也就容易理解有些准晶在一定温度范围内是热力学稳定态。

准晶体的发现和研究，使晶体学的内容更加扩展而丰富。晶体不仅包括周期性晶体，还包括准周期晶体。目前，对非周期性晶体的研究已成为晶体学中的一个新的生长点。

9.2 晶体结构的对称性

9.2.1 晶体结构的对称元素

晶体结构的基本特征是具有周期性的点阵结构，即具有平移对称性。晶体的平移对称性必然制约着晶体结构所具有的对称元素。下面分别就旋转对称轴，螺旋轴和对称面三方面进行讨论。

1. 晶体结构中的对称轴

图 9.2.1 用以证明晶体点阵中可能存在的旋转对称轴的轴次 n 只能为 1,2,3,4,6 等五个数值。图中示出相距为单位平移矢量 $\boldsymbol{t}$ 的两个点阵点 A 和 A'。过 A 点垂直于 $\boldsymbol{t}$ 有旋转轴 C_n，绕轴进行旋转操作，旋转角度为 α，到点阵点 B。同样过 A' 点垂直于 $\boldsymbol{t}$ 也有旋转轴 C_n，旋转角度 $-\alpha$，到点阵点 B'。B 和 B' 也是点阵点。这就要求 $\boldsymbol{t}'$ 和 $\boldsymbol{t}$ 平行，它们的间距 $\boldsymbol{t}'$ 是单位矢量的整数倍，由这些关系可得：

$$t' = mt$$

$$t' = 2t\cos\alpha + t$$

由此两式得：

$$\cos\alpha = (1-m)/2$$

式中 m 只能是整数，因而 $\cos\alpha$，α 和旋转对称轴 C_n 的轴次 n 的取值情况，列于表 9.2.1 中。

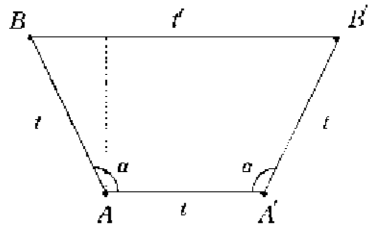


图 9.2.1 晶体中存在对称轴轴次的证明

表 9.2.1 晶体中旋转轴的轴次

m	+3	+2	+1	0	−1
$\cos\alpha$	−1	$-\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	1
α	π	$2\pi/3$	$\pi/2$	$\pi/3$	0
n	2	3	4	6	1
旋转轴的 Schöenflies 记号	C_2	C_3	C_4	C_6	C_1
国际记号	2	3	4	6	1

2. 螺旋轴

晶体中螺旋轴的轴次和它的点阵中旋转轴的轴次一样，也只能是 1,2,3,4,6 这五种。n 次

螺旋旋转操作是旋转 $2\pi/n$ 角度后，还需要沿转轴进行平移，其平移量即螺距 τ 在点阵中不能是任意的，必须符合在 n 次旋转操作之后，螺距的积累量 $n\tau$ 应为沿螺旋轴方向点阵周期 t 的整数倍，即

$$n\tau = mt \quad \text{或} \quad \tau = \frac{m}{n}t$$

m 的取值只能是 $0<m<n$ 间的整数。因为 $m=0$ 没有平移。即为 n 次旋转轴；$m>n$ 时，螺距 τ 是 $m<n$ 时的螺距加上周期平移 t 的整数倍。螺旋轴记号以 n_m 表示。晶体中存在的螺旋轴有下列 11 种：

$$2_1, 3_1, 3_2, 4_1, 4_2, 4_3, 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$$

习惯上 n_m 的基本操作是逆时针方向旋转 $2\pi/n$ 角后，并按右手螺旋沿螺旋轴正向平移 $\frac{m}{n}t$。下面以 4 次螺旋轴的操作作进一步说明。图 9.2.2 示出 4 次旋转轴和螺旋轴的符号及等效点的坐标位置。

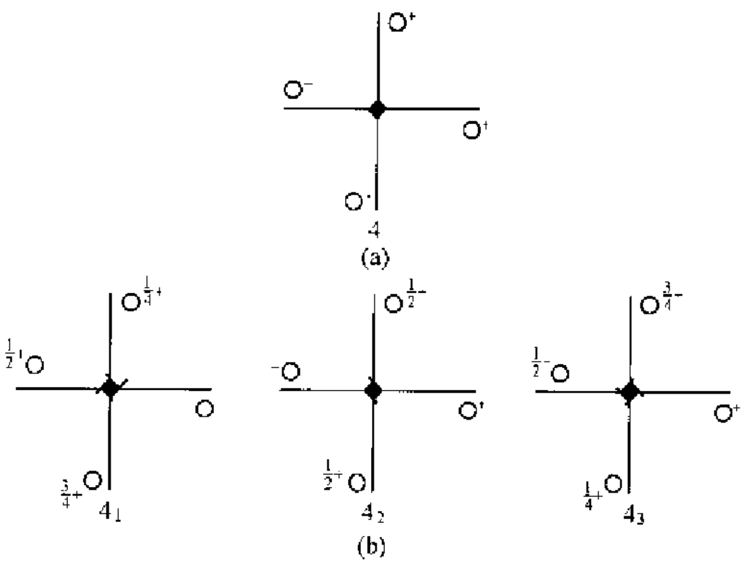


图 9.2.2 (a) 4 次旋转轴 4 和 (b) 螺旋轴 4_1、4_2、4_3 的符号及等效点的坐标位置

由图可见，4_1 轴是每转 $2\pi/4=90°$角度后，按右手螺旋的规定沿轴平移$(1/4)t$，这样图中分布的 4 个等效点全部复原。4_3 轴是每转 $2\pi/4=90°$角度后，按右手螺旋的规定沿轴平移$(3/4)t$。对比 4_1 和 4_3 两螺旋轴，它们等效点坐标位置的分布有着相同的螺距，都是 $c/4$，所以可以把 4_3 轴看作是左手螺旋的 4_1 轴。4_1 和 4_3 的符号也形象地表示出它们之间的关系。螺旋轴 4_2 则没有左、右手螺旋的区别。一般说来，螺旋轴 n_m 联系着的等效点的配置中，当 $m<\frac{n}{2}$时为右手螺旋，则 $m>\frac{n}{2}$时可看作是 $n_{(n-m)}$的左手螺旋；$m=\frac{n}{2}$时，没有左右手的区别。

图 9.2.3 示出晶体中存在的各种对称轴的记号和图形。

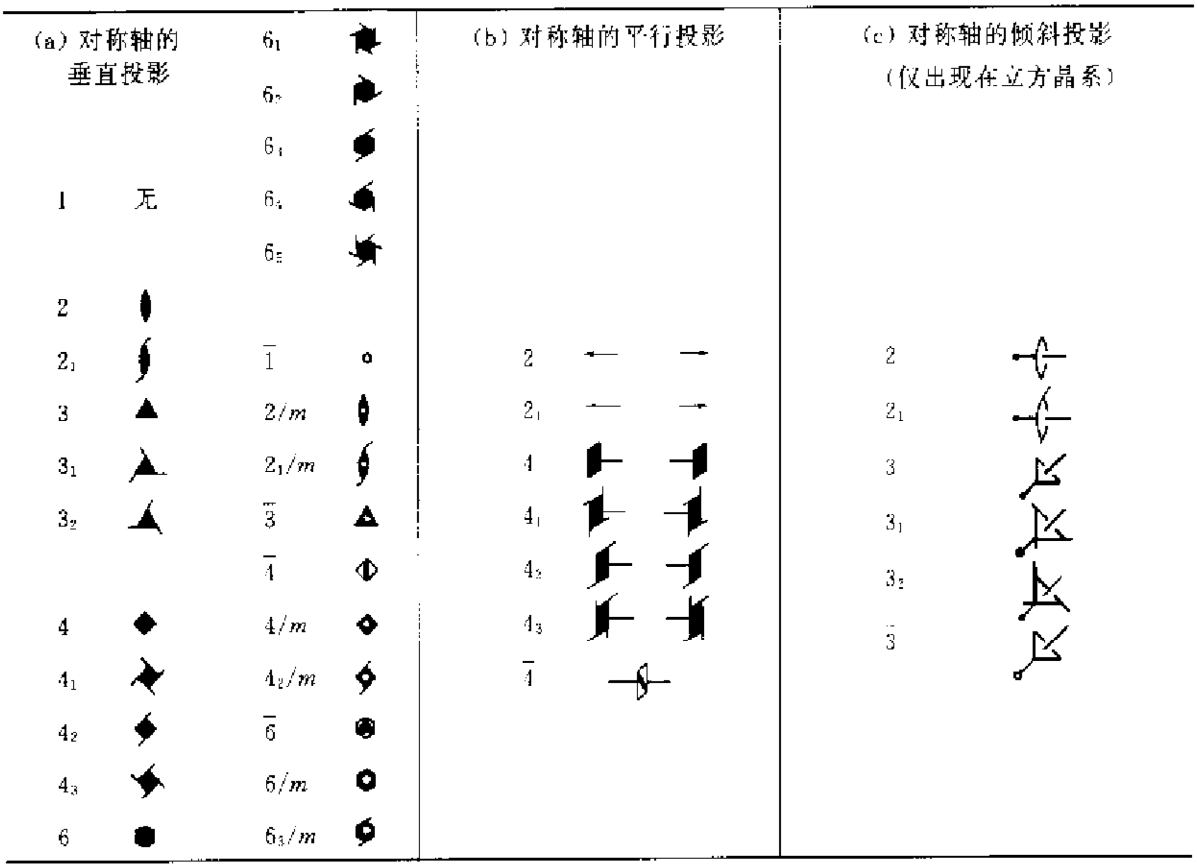


图 9.2.3　晶体中存在的各种对称轴

3. 滑移面

滑移面相应的对称操作是同时进行镜面反映与沿平行于镜面的某方向的平移,平移量是该方向平移周期之半。如同螺旋旋转的情况一样,对圆圈重复进行滑移反映,就产生距离为平移周期的圆圈。图9.2.4示出滑移面 a,它位于 $y=0,\frac{1}{2},1$ 处,垂直于 b 轴。由图可见,位于 $y=0$ 的 a 滑移面将点(x,y,z)变换至$\left(x+\frac{1}{2},\bar{y},z\right)$处,重复操作两次后,产生的新位置较之起始位置移动 $\boldsymbol{a}$。所以点阵的周期性要求滑移量是点阵周期的一半,即 $\boldsymbol{a}/2$。

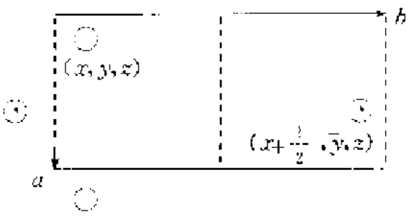


图9.2.4　a滑移面

滑移面的滑移方向可平行于晶胞的某一棱边 $\boldsymbol{a}$,或 $\boldsymbol{b}$,或 $\boldsymbol{c}$(轴向滑移),或平行于晶胞的面对角线或体对角线(对角滑移)。对角滑移的滑移量通常为晶胞相应对角线长度之半。在金刚石滑移的特殊情况下则为对角线长度的1/4。但在金刚石滑移的情况下,其空间点阵型式是立方面心,有关的对角线中点也是一个点阵点。因而金刚石滑移的滑移量仍然是点阵平移周期的一半。

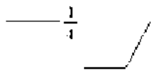
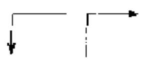
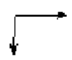
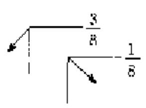
表 9.2.2 列出各种对称面的符号和滑移矢量。

表 9.2.2　对称面的符号和滑移矢量

(a) 垂直于投影面的对称面

对称面	图示符号	滑移矢量(以平行于和垂直于投影面的点阵平移矢量为单位)	印刷符号
镜　面	————	无	m
轴　向 滑移面	- - - - -	平行于投影面某方向的$\frac{1}{2}$	a,b 或 c
轴　向 滑移面	············	垂直于投影面方向的$\frac{1}{2}$	a,b 或 c
对　角 滑移面	-·-·-·-	平行于投影面某方向的$\frac{1}{2}$加上垂直于投影面方向的$\frac{1}{2}$	n
金刚石 滑移面 (一对面,仅出现于有心晶胞中)	-·-·←·- -·-·→·-	平行于投影面某方向的$\frac{1}{4}$加上垂直于投影面方向的$\frac{1}{4}$(箭头指示平行于投影面的方向,此时垂直分量为正)	d

(b) 平行于投影面的对称面

对称面	图示符号*	滑移矢量(以平行于投影面的点阵平移矢量为单位)	印刷符号
镜　面		无	m
轴向滑移面		箭头方向的$\frac{1}{2}$	a,b 或 c
轴向滑移面		任一箭头方向的$\frac{1}{2}$	a,b 或 c
对角滑移面		箭头方向的$\frac{1}{2}$	n
金刚石滑移面 (一对面,仅出现于有心晶胞中)		箭头方向的$\frac{1}{2}$,滑移矢量总是面心矢量或体心矢量之半,也就是惯用晶胞的对角线的$\frac{1}{4}$	d

* 图示符号旁的数字$\frac{1}{4}$,$\frac{3}{8}$,$\frac{1}{8}$等表示该面相对于投影面的高度(以投影面法向的点阵平移矢量为单位)。

有关旋转轴、反轴相应的对称操作的记号、在晶体中的取向、操作时将(x,y,z)点变换到新的坐标位置以及它们的表示矩阵列于表 9.2.3 中。

表 9.2.3　对称操作的记号、取向、操作后的坐标和表示矩阵

对称操作记号及取向			操作后坐标	表示矩阵	对称操作记号及取向			操作后坐标	表示矩阵
熊夫利记号	国际记号	取向			熊夫利记号	国际记号	取向		
C_1	1	—	x,y,z	$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	$i(=I_1)$	$\bar{1}$	(0,0,0)	$\bar{x},\bar{y},\bar{z}$	$\begin{pmatrix}\bar{1}&0&0\\0&\bar{1}&0\\0&0&\bar{1}\end{pmatrix}$
C_2	2	[001]	$\bar{x},\bar{y},z$	$\begin{pmatrix}\bar{1}&0&0\\0&\bar{1}&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	$m(=I_2)$	$m(=\bar{2})$	(x,y,z) [001]	$x,y,\bar{z}$	$\begin{pmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&\bar{1}\end{pmatrix}$
C_3^1	3^+	[001]	$\bar{y},x-y,z$	$\begin{pmatrix}0&\bar{1}&0\\1&\bar{1}&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	I_3^1	$\bar{3}^+$	[001]	$y,y-x,\bar{z}$	$\begin{pmatrix}0&1&0\\\bar{1}&1&0\\0&0&\bar{1}\end{pmatrix}$
C_3^2	3	[001]	$y-x,\bar{x},z$	$\begin{pmatrix}\bar{1}&1&0\\\bar{1}&0&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	I_3^2	3^-	[001]	$x-y,x,\bar{z}$	$\begin{pmatrix}1&\bar{1}&0\\1&0&0\\0&0&\bar{1}\end{pmatrix}$
C_4^1	4^+	[001]	$\bar{y},x,z$	$\begin{pmatrix}0&\bar{1}&0\\1&0&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	I_4^1	$\bar{4}^+$	[001]	$y,\bar{x},\bar{z}$	$\begin{pmatrix}0&1&0\\\bar{1}&0&0\\0&0&\bar{1}\end{pmatrix}$
C_4^3	4^-	[001]	$y,\bar{x},z$	$\begin{pmatrix}0&1&0\\\bar{1}&0&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	I_4^3	$\bar{4}^-$	[001]	$\bar{y},x,\bar{z}$	$\begin{pmatrix}0&\bar{1}&0\\1&0&0\\0&0&\bar{1}\end{pmatrix}$
C_6^1	6^+	[001]	$x-y,x,z$	$\begin{pmatrix}1&\bar{1}&0\\1&0&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	I_6^1	$\bar{6}^+$	[001]	$y-x,\bar{x},\bar{z}$	$\begin{pmatrix}\bar{1}&1&0\\\bar{1}&0&0\\0&0&\bar{1}\end{pmatrix}$
C_6^5	6^-	[001]	$y,y-x,z$	$\begin{pmatrix}0&1&0\\\bar{1}&1&0\\0&0&1\end{pmatrix}$	I_6^5	$\bar{6}^-$	[001]	$\bar{y},x-y,\bar{z}$	$\begin{pmatrix}0&\bar{1}&0\\1&\bar{1}&0\\0&0&\bar{1}\end{pmatrix}$

9.2.2　晶系、晶族和晶胞的划分

根据晶体结构的对称性，可将晶体分为 7 个晶系，每个晶系有它自己的特征对称元素。按特征对称元素的有无为标准，沿表 9.2.4 中从上而下的顺序查看对称性的有无来定出晶系。例如晶体结构中在立方体对角线方向上有 4 个三次对称轴，则该晶体属立方晶系。若晶体结构中有六次对称轴则为六方晶系晶体，依此类推。这里的对称轴是指旋转轴、螺旋轴和反轴，而不是指映轴。

某个晶体由特征对称元素确定晶系后，划分晶胞通常要求符合表 9.2.4 中第四列所示的规定，凡是所得的晶胞符合这种规定的，称为该晶系的正当晶胞。在正当晶胞中，有的含一个结

构基元(即一个点阵点)，叫素晶胞；含一个以上结构基元的称为复晶胞。

晶体所属的晶系由是否有特征元素所决定，而不是由晶胞形状决定。有时某一晶体的晶胞参数，在实验测定的误差范围内若出现 $a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90°$，即立方体形状的晶胞，但若晶体结构中不存在立方晶系的特征对称元素，该晶体依然不能归属于立方晶系。

表 9.2.4　晶族和晶系的划分

晶族		晶系	特征对称元素*	惯用坐标系		点群**
名称	记号			晶胞参数的限制	待测参数	
立方	c (cubic)	立方	4 个按立方体对角线取向的 3 次对称轴	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$	a	$23, m\bar{3}$, $432, \bar{4}3m$, $m\bar{3}m$
六方	h (hexagonal)	六方	1 个 6 次对称轴	$a=b$ $\alpha=\beta=90°$ $\gamma=120°$	a, c	$6, \bar{6}, 6/m$, $622, 6mm$, $\bar{6}2m, 6/mmm$
		三方	1 个 3 次对称轴	$a=b$ $\alpha=\beta=90°$ $\gamma=120°$ (六方坐标系)	a, c	$3, \bar{3}, 32$, $3m, \bar{3}m$
				$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma$ (三方坐标系)	a, α	
四方	t (tetragonal)	四方	1 个 4 次对称轴	$a=b$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$	a, c	$4, \bar{4}, 4/m$, $422, 4mm$, $\bar{4}2m, 4/mmm$
正交	o (orthorhombic)	正交	2 个互相垂直的对称面或 3 个互相垂直的 2 次轴	$\alpha=\beta=\gamma=90°$	a, b, c	222, $mm2$, mmm
单斜	m (monoclinic)	单斜	1 个 2 次对称轴或 1 个对称面	$\alpha=\gamma=90°$	a, b, c β	$2, m$, $2/m$
三斜	a (anorthic 或 triclinic)	三斜	无	—	a, b, c α, β, γ	$1, \bar{1}$

* 对称轴包括旋转轴、反轴和螺旋轴，对称面包括镜面和滑移面。

** 参看 9.3 节。

上面所述的按晶体结构的实际对称性划分晶系，这是一种比较客观而又科学的分类法。晶体物理性质和外形等的对称性都和这种分类法相符合。要注意这种分类法是按反轴的轴次作依据，在 C_{3h} 和 D_{3h} 点群中含有六次反轴(I_6)，所以是六方晶系晶体。

在文献上还存在着按点阵的对称性来划分晶系，即把能划出六方素晶胞类型的晶体作为六方晶系，把能划分出菱面体素晶胞的晶体称为菱面体系(不称三方晶系)，按这种方法划分出来的 7 个晶系称 Bravais 系。这种晶系和前面一种的基本区别在于 Bravais 系的六方系晶体在结构中可能含有六次轴也可能只含三次轴。

在一些文献中还引进晶族(crystal family)的分类法，把晶体分为 6 个晶族：三斜晶族、单斜晶族、正交晶族、四方晶族、六方晶族和立方晶族。即把六方晶系和三方晶系合在一起成一个

晶族，而其他各个晶系自成一族，如表 9.2.4 所示。注意在有些文献中有时称晶族为晶系，即将晶体分为 6 个晶系。

9.2.3 晶面指标和晶面间距

晶体的空间点阵可划分成一族平行而等间距的平面点阵。晶体的任意一族点阵面都将该晶体的所有点阵点包括无遗。晶体外形中的每个晶面都和一族平面点阵平行。晶体中不同方向的平面点阵族或点阵平面和晶体外形的晶面，常用晶面指标(hkl)标记。用以了解该族点阵平面或晶面与晶轴之间的相互取向关系。晶面指标又称密勒指数(Miller indices)，它是晶体学中非常重要的、常见的一种记号。

晶面指标(hkl)的求法如下：设欲求指标的点阵平面和三个单位矢量 $\boldsymbol{a}$,$\boldsymbol{b}$,$\boldsymbol{c}$ 的轴线相交。该面在 3 个轴上的截距分别面 ra,sb,tc。其中 r,s,t 均为整数。截距数之比即可反映出平面点阵的方向，但当点阵平面和坐标轴平行时，截距为∞(无穷大)，为了避免不确定的∞，规定用截距数的倒数之比，即$\frac{N}{r}:\frac{N}{S}:\frac{N}{t}$作为点阵平面的指标。其中 N 为适当的整数，可使这个比值化简为互质的整数，即没有分约数：$\frac{N}{r}:\frac{N}{s}:\frac{N}{t}=h:k:l$。这样，将 h,k,l 这 3 个互质的数字加圆括号，得到(hkl)就是该点阵平面的指标。(hkl)是无量纲的互质整数组。

在六方晶系和三方晶系晶体选六方晶胞时，有时晶面指标用 4 个数字标记($hkil$)其中的 i 不是独立的，$i=-(h+k)$。

晶体外形中的每个晶面都和一族点阵平面平行，所以(hkl)也作为和该点阵平面平行的晶体外形的晶面的指标。实际晶体中出现几率大的晶面，都是(hkl)中数值小的晶面。大量晶体统计结果表明，晶体的多面体外形的晶面，其指标通常小于 6，很少有大于 10 者。晶面指标越小，相应的点阵面上点阵点的密度越大，该晶面出现的几率也大。

在晶体的 X 射线衍射中，常用衍射指标 hkl。衍射指标和点阵面指标有三点不同：一是点阵面指标是加圆括号的，而衍射指标不加；二是点阵面指标标记的该族点阵平面，每个面上都有点阵点，而衍射指标相应的一族衍射面，虽然和点阵平面平行，但不一定有点阵点，即在有点阵点的点阵面之间再加上没有点阵点的平面；三是点阵指标中 h,k,l 三个数值互质，而衍射指标则可以不互质。例如，对(211)这族点阵平面，它的一级衍射的衍射指标为 211，二级衍射指标为 422，三级衍射指标为 633 等。

晶面相交而成晶棱，晶棱指标和晶面指标相似也用 3 个整数 u,v,w 并加方括号以[uvw]表示。由于晶棱一定和一组直线点阵平行，直线点阵的指标就是晶棱的指标。记号为[uvw]的直线点阵，表示它和矢量 $u\boldsymbol{a}+v\boldsymbol{b}+w\boldsymbol{c}$ 平行。

晶面间距 $d_{(hkl)}$ 实际上是晶体的(hkl)这组点阵面中相邻两个点阵面之间的垂直距离，是点阵面间距，而不是指晶体外形中晶面之间的距离。当点阵参数 a,b,c,α,β,γ 已知时，计算点阵面间距的通用公式，即适合于三斜晶系的公式如下：

$$\begin{aligned} d_{(hkl)} = V[&h^2b^2c^2\sin^2\alpha + k^2a^2c^2\sin^2\beta + l^2a^2b^2\sin^2\gamma \\ &+ 2hkabc^2(\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma) + 2kla^2bc(\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha) \\ &+ 2hlab^2c(\cos\alpha\cos\gamma - \cos\beta)]^{-1/2} \end{aligned}$$

式中

$$V = abc(1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + \cos\alpha\cos\beta\cos\gamma)^{1/2}$$

对其他晶系可根据晶胞参数间的关系予以简化：

立方晶系　$d=a(h^2+k^2+l^2)^{-1/2}$

四方晶系　$d=[(h^2+k^2)/a^2+l^2/c^2]^{-1/2}$

正交晶系　$d=[h^2/a^2+k^2/b^2+l^2/c^2]^{-1/2}$

六方晶系　$d=[4(h^2+hk+k^2)/3a^2+l^2/c^2]^{-1/2}$

单斜晶系　$d=\sin\beta(h^2/a^2+k^2\sin^2\beta/b^2+l^2/c^2-2hl\cos\beta/ac)^{-1/2}$

公式中未列出三方晶系是因为三方晶系可取六方晶胞，按六方晶系公式计算；也可取菱面体晶胞，按 $a=b=c,\alpha=\beta=\gamma$ 代入三斜晶系公式简化而得。

衍射面间距 d_{hkl} 可同样用上述公式计算求得。(hkl) 的 n 级衍射的衍射面间距为点阵面间距 d_{hkl} 的 $1/n$。

9.3　晶体学点群

9.3.1　晶体学点群的推引和分类

晶体学点群指晶体的点对称操作的集合。由于晶体的物理性质由晶体对称性决定，而且也只决定于它的点群的对称性，所以对晶体学点群的研究十分重要。晶体学点群也是推引空间群的出发点。

点群的封闭性对应于对称元素系的完整性，即在点群的任何对称操作前后对称元素系守恒，没有对称元素的产生和消失，也没有对称元素排布上出现可区分的变化。所以对称元素系虽然不是点群，但它和点群包含着等价的对称性内容。常常从对称元素的组合来讨论点群。

根据 6.3 节有关点群的推导，晶体学点群可分下述两类：

1. 纯旋转操作点群或第Ⅰ类操作的点群

纯旋转点群又可分为：

(a) 具有 1 个 n 次轴的点群：循环群

由于晶体中存在的对称轴轴次只有 1，2，3，4，6 等 5 种，只具有 1 个对称轴的相应的点群为：

$$C_1\text{-}1, C_2\text{-}2, C_3\text{-}3, C_4\text{-}4, C_6\text{-}6$$

这类在三维空间的单轴旋转点群的对称性特点是：对称轴具有极性，其正负方向不等价，称为异极对称型点群。相应的晶体为极性晶体。

(b) 具有一个 n 次轴和 n 个与之垂直的二次轴的点群：双面群

对于这类点群将 n 次轴称为主轴。当点群中有一个二次轴与唯一的 n 次轴垂直相交，则就有 n 个二次轴与该 n 次轴垂直相交，而相邻两个二次轴的夹角为 $2\pi/2n$。这类点群有：

$$D_2\text{-}222, D_3\text{-}32, D_4\text{-}422, D_6\text{-}622$$

(c) 具有一个以上高次轴的点群：立方群

由 6.3 节推引的结果，除去晶体学中不能存在的五次轴以外，具有一个以上高次轴的点群只有两种：

$$T\text{-}23 \quad 和 \quad O\text{-}432$$

2. 含第Ⅱ类操作的点群

在纯旋转操作点群的基础上加镜面 m 或以反轴 I_n 替代，可得下列新点群。

(a) 向每个循环群 C_n 加上 σ_h 和唯一的 n 次轴垂直，得 C_{nh} 点群：

$$C_s(=C_{1h})\text{-}m,\ C_{2h}\text{-}2/m,\ C_{3h}\text{-}\bar{6},\ C_{4h}\text{-}4/m,\ C_{6h}\text{-}6/m$$

其中 C_{1h} 通常用 C_s 记号，而 C_{3h} 因包含 6 次反轴($\bar{6}$)，在国际记号中不用 $3/m$ 而用 $\bar{6}$，它属于六方晶系。它们的阶次是 C_n 的 2 倍。

(b) 向每个循环群 C_n 加上 σ_v，由于 $C_{1v}=C_s$，所以可得 4 个点群：

$$C_{2v}\text{-}mm2,\ C_{3v}\text{-}3m,\ C_{4v}\text{-}4mm,\ C_{6v}\text{-}6mm$$

它们的阶次是 C_n 的 2 倍。

(c) 以反轴 $I_n(\bar{n})$ 代替 n 次旋转轴。由于 I_2 等于镜面，和 C_s 点群相同，而由一个 I_6 形成的点群为 C_{3h}，已在上面列出，所以可得三个点群：

$$C_i\text{-}\bar{1},C_{3i}\text{-}\bar{3},S_4\text{-}\bar{4}$$

(d) 将 σ_h 加到 D_n 点群中，可产生 4 个新点群：

$$D_{2h}\text{-}mmm,\ D_{3h}\text{-}\bar{6}m2,\ D_{4h}\text{-}4/mmm,\ D_{6h}\text{-}6/mmm$$

在这些点群中因镜面通过二次轴必然出现 σ_v，即有镜面通过主轴，故不必再在 D_n 点群中加 σ_v 来引伸。另外，D_{3h} 中包含有六次反轴 $\bar{6}$，但没有对称中心，是属于六方晶系的非中心对称的点群。

(e) 在反轴群 S_4-$\bar{4}$ 和 C_{3i}-$\bar{3}$ 加 σ_v 通过 $\bar{4}$ 轴或 $\bar{3}$ 轴，可得两个新的点群：

$$D_{2d}\text{-}\bar{4}2m \text{ 和 } D_{3d}\text{-}\bar{3}m$$

(f) 在 T 和 O 点群中加 σ_h 得：T_h-$m\bar{3}$ 和 O_h-$m\bar{3}m$。在 T 点群中加 σ_d 得点群 T_d-$\bar{4}3m$。

以上共计得 21 个非纯旋转的晶体学点群。其中包含有 11 个中心对称的点群，这 11 个中心对称点群也可以由 11 个纯旋转的、非中心对称的晶体学点群加对称中心于对称轴系的中心点而得。表 9.3.1 列出 32 个晶体学点群以及它们的阶次。在表中，前面两列的点群分别为 11

表 9.3.1　晶体学点群推导

11 个纯旋转晶体学点群		21 个非纯旋转晶体学点群*			
		中心对称的		非中心对称的	
点群	阶	点群	阶	点群	阶
C_1-1	1	C_i-$\bar{1}$	2	—	—
C_2-2	2	C_{2h}-$2/m$	4	C_s-m	2
C_3-3	3	C_{3i}-$\bar{3}$	6	—	—
C_4-4	4	C_{4h}-$4/m$	8	S_4-$\bar{4}$	4
C_6-6	6	C_{6h}-$6/m$	12	C_{3h}-$\bar{6}$	6
D_2-222	4	D_{2h}-mmm	8	C_{2v}-$mm2$	4
D_3-32	6	D_{3d}-$\bar{3}m$	12	C_{3v}-$3m$	6
D_4-422	8	D_{4h}-$4/mmm$	16	C_{4v}-$4mm$ D_{2d}-$\bar{4}2m$	8 8
D_6-622	12	D_{6h}-$6/mmm$	24	C_{6v}-$6mm$ D_{3h}-$\bar{6}m2$	12
T-23	12	T_h-$m\bar{3}$	24		
O-432	24	O_h-$m\bar{3}m$	48	T_d-$\bar{4}3m$	24

* 表中所示的国际记号是简化的记号，有 6 个点群的熊夫利记号和完全的国际记号为：D_{2h}-$\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$，$D_{3d}$-$\bar{3}\frac{2}{m}$，$D_{4h}$-$\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$，$D_{6h}$-$\frac{6}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$，$T_h$-$\frac{2}{m}\bar{3}$，$O_h$-$\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$

个纯旋转非对称中心点群和 11 个非纯旋转中心对称的点群。这 11 对点群之间只是差一个对称中心，所以阶次也正好是相差一倍。11 个中心对称的点群又称为 Laue(劳埃)点群。

9.3.2 点群的直观表示：极射赤平投影

极射赤平投影是将晶体结构的对称元素或晶体中原子的位置等三维的结构，投影到规定的赤道平面上，形成二维的图形。通过投影将晶体的对称元素和原子位置等三维空间的几何配置关系显示在平面图形上，有助于理解它们间的关系。

极射赤平投影的方法是以宏观对称元素的交点为圆心，以任意半径作一个参考球面，称为投影球面。以球的赤道为投影面 Q，与 Q 垂直的直径为投影轴，投影轴与球面交于上投影极 N 和下投影极 S，如图 9.3.1 所示。

由于晶体的全部宏观对称元素都经过投影球面的圆心。通常将对称轴和对称面想像为无限长直线和无限大平面。这样晶体的对称轴和对称面就和投影球面分别相交为点或弧线。将上半球面上的点 P 和下投影极 S 直线相连，交投影面于 P' 点，P' 即 P 的极射赤平投影。同理，下半球面上的点 R 和上投影极 N 直线相连，交投影面于 R' 点，R' 点为 R 的投影。

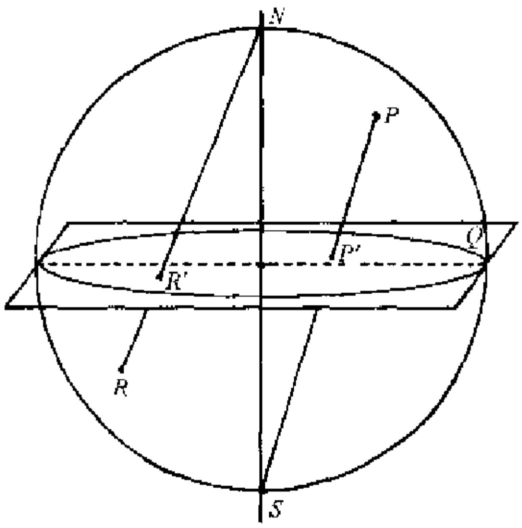


图 9.3.1 极射赤平投影原理

对称轴的极射赤平投影的位置为：(a) 与投影面平行的轴的投影为轴自身，在投影圆的边界两边按轴的记号(见图 9.2.3)画出，并用细线相连；(b) 与投影面垂直的轴的投影位于投影圆的圆心；(c) 一般位置的轴的投影位于投影圆内某一点上。镜面的极射赤平投影的位置为：(a) 与投影面平行的镜面的投影，为投影面自身，将投影圆用粗黑线画出表示；(b) 与投影面垂直的镜面的投影，为过圆心的直线，用粗直线表示；(c) 过圆心的一般位置的镜面的投影为弧线，用粗弧线表示。对称中心一定位于投影圆的圆心，用小圆圈表示。32 个晶体学点群的对称元素系的极射赤平投影图，示于图9.3.2中。

晶体中原子的坐标位置的投影也按相似的方法进行，上半球中的原子和下投影极相连，投影点用实心圆点(●)表示。下半球中的原子和上投影极相连，投影点用空心圆点表示。图9.3.2示出 32 个晶体学点群的极射赤平投影图。图中左边的圆点的分布图为一套等效点的分布图形。等效点是指在这对称元素系中，当在某个坐标位置上有一个点时，由于对称性的要求，必然在另外一些坐标位置上也要有相同的点，这些点由对称元素联系起来，彼此是等效点，对称的。相似地，也可根据等效点的分布抽象出对称元素系。所以每个点群中左右两个投影图是相通的。这两个图各有其优点，例如等效点中点的数目就生动地表示出该点群的级数；而对称元素系的图形又形象地、生动地表示出对称元素之间的关系。图 9.3.2 左右两边标出每个点群的序号及该点群的记号，包括熊夫利斯记号和国际记号。在图 9.3.2 中，对单斜晶系的点群(3～5 号)只给出以 b 轴作唯一性轴的图形，对三方晶系的点群(16～20 号)只给出一种以六方坐标系表示的图形。

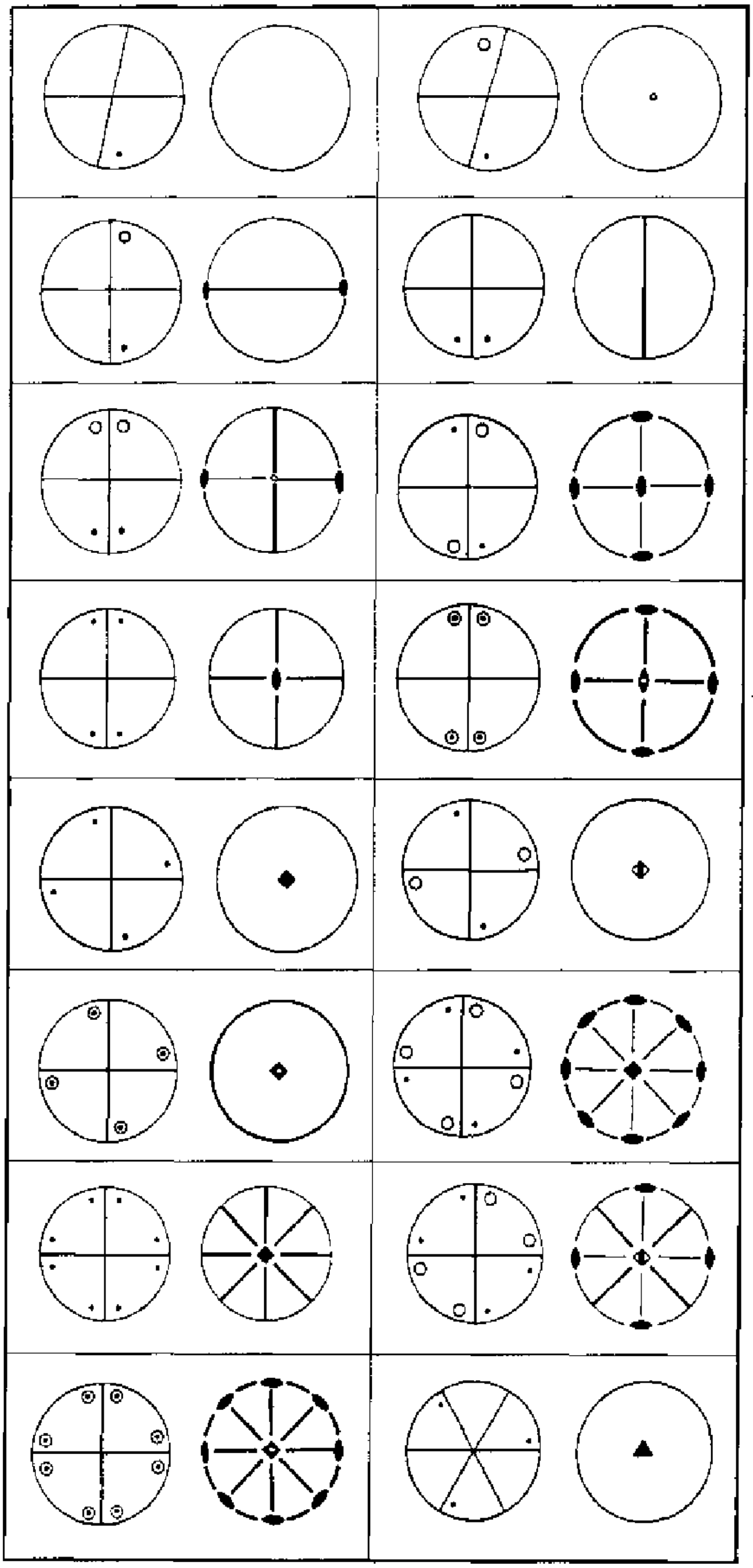
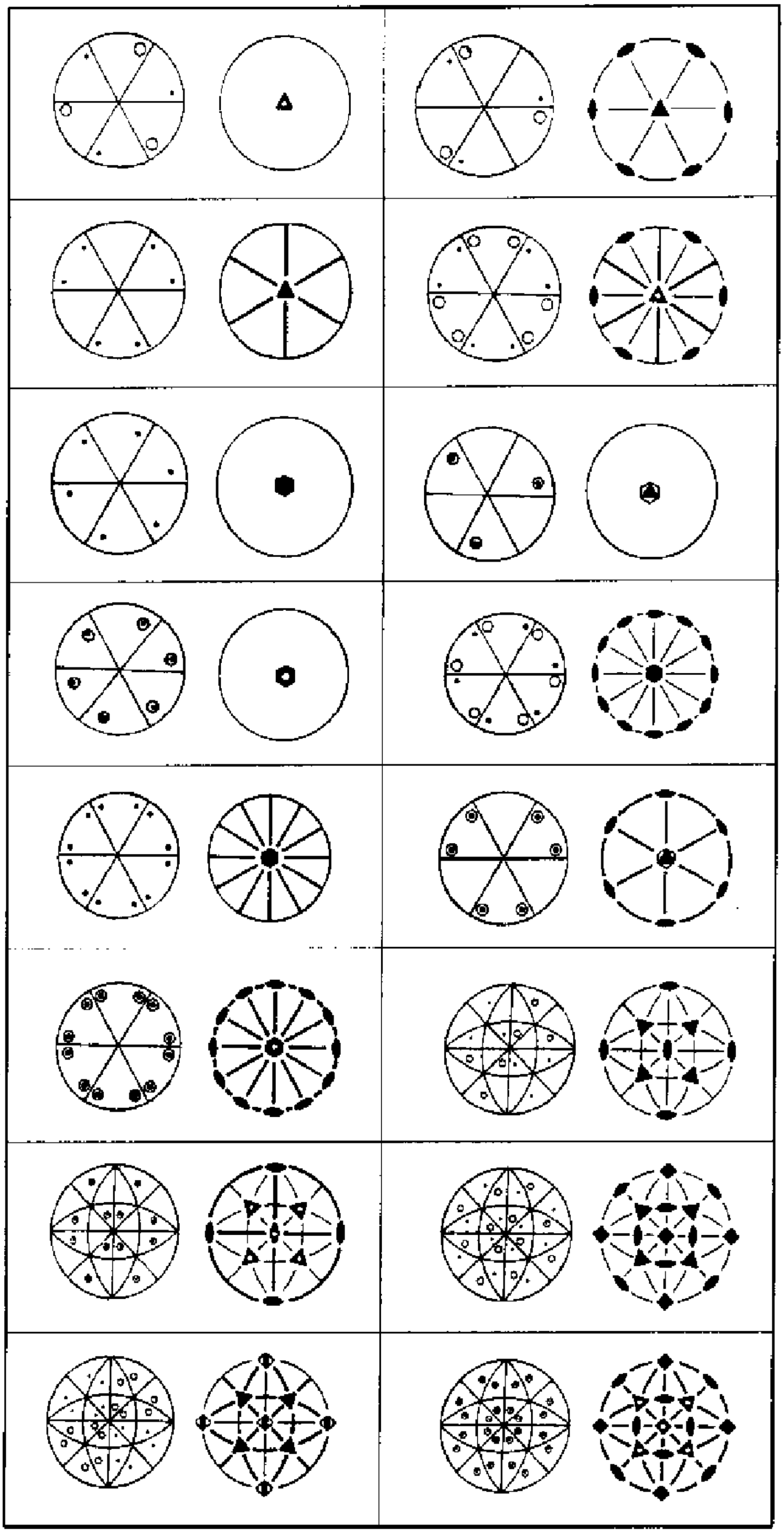


图 9.3.2 32 个晶体学点群的极射赤平投影图



17 C_{3i}–$\bar{3}$

18 D_3–32

19 C_{3v}–3m

20 D_{3d}–$\bar{3}m$

21 C_6–6

22 C_{3h}–$\bar{6}$

23 C_{6h}–6/m

24 D_6–622

25 C_{6v}–6mm

26 D_{3h}–6m2

27 D_{6h}–6/mmm

28 T–23

29 T_h–$m\bar{3}$

30 O–432

31 T_d–$\bar{4}3m$

32 O_h $m\bar{3}m$

续图 9.3.2

9.3.3 晶体学点群的子群和母群

从一个点群中去掉某些对称元素后剩下的对称元素形成的点群，对称性较低，称它为前一个点群的子群。反之，在一个点群中增加某些对称元素后形成新的点群，对称性较高，称它为前一个点群的母群。某点群的子群的子群，仍是它的子群，只是多去掉一些对称元素，最低的子群为 C_1-1，因为它不可能再低了。某点群的母群的母群，仍是它的母群，只是多增加了一些对称元素，最高的母群有两个，一个是 $O_h-m\bar{3}m$，另一个是 $D_{6h}-6/mmm$。

晶体学点群的子群和母群的关系，有助于深入地了解点群中各个对称元素间相互适应和相互制约的关系，又能帮助理解在晶体中原子位置发生变化时，对晶体的对称性以及晶体的物理性质所产生的影响。帮助理解相变的规律。

图 9.3.3 示出 32 个三维晶体学点群的子母群关系。图中圆圈所示的是点群的完全国际记号。图左边的标尺示出群的阶，32 种点群的阶有 1，2，3，4，6，8，12，16，24，48 等 10 种不同的阶。子母群的阶常是以 2 倍，3 倍或 4 倍在增长。从任一点群出发，用线往下连着的点群是它的最大子群，用线往上连着的是它的最小母群。其中双实线或三实线则表示该点群的对称元素有二种或三种不同的取向。虚线意味着一组相互共轭的最大子群。例如点群 D_6-622，若其中沿 C_6 轴的 6 次轴蜕化为 3 次轴，点群变为 D_3-32。原来垂直于 6 次轴的 6 个 2 次轴只能剩下 3 个，这 3 个 2 次轴有两种不同的取向，所以用双实线将 622 和 32 连在一起。根据图9.3.3就很容易知道各个点群的子群和母群。举数例如下：

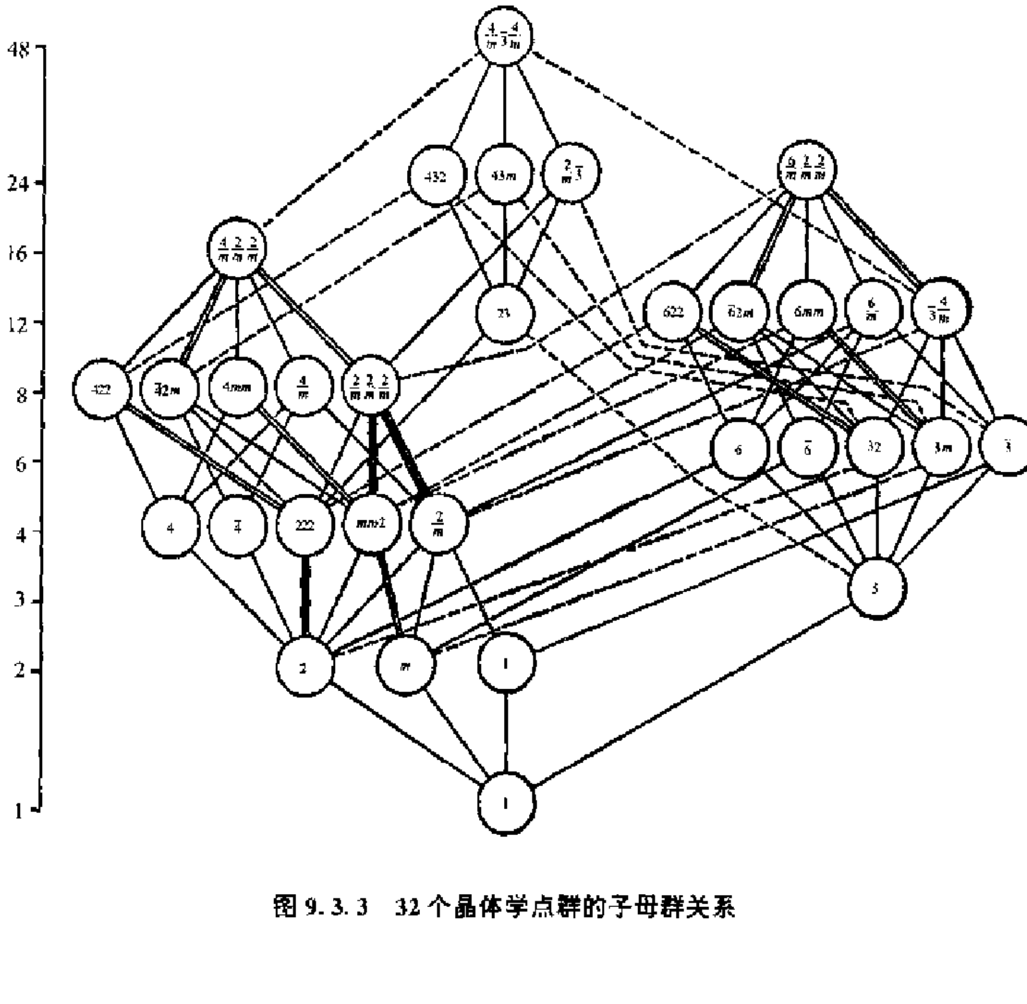


图 9.3.3 32 个晶体学点群的子母群关系

例 1　找出点群 $4mm$ 的子群。

答：$4, mm2, m, 2, 1$ 共 5 个。

例 2　找出点群 $\bar{6}m2$ 的子群。

答：$\bar{6}, 3m, 32, 3, mm2, m, 2, 1$ 共 8 个。

例 3　找出点群 $mm2$ 的母群。

答：$\bar{4}2m, 4mm, mmm, \bar{6}2m, 6mm, 4/mmm, \bar{4}3m, m\bar{3}, 6/mmm, m\bar{3}m$ 共 10 个。

例 4　找出点群 32 的母群。

答：$\bar{3}m, 622, \bar{6}m2, 6/mmm, 432, m\bar{3}m$ 共 6 个。

9.3.4　晶体的点群和晶体的物理性质

晶体的点群是它的各种宏观物理性质所共有的对称性。换言之，晶体的点群是它的任意一种物理性质对称群的子群。一种晶体的任意一种性质的对称群必须包括该晶体的点群的对称操作。晶体对称性的这种关系称为 Neumann 定理。根据这种关系可以从晶体的物理性质推引出有关晶体对称性的信息，例如判断有无对称中心，也可以从对称性寻找具有某种物理性能的材料以及获得切割晶体制造晶体器件的信息。

一些重要的物理性质仅出现在非中心对称的晶体中。非中心对称的晶体所属的点群及其物理性质间的相互联系示于图 9.3.4 中。图中晶体的对映体现象(enantiomorphism)反映晶体的手性(chirality)和不对称性(dissymmetry)，它只出现在 11 种纯旋转对称的点群(见表9.3.1 所列)。晶体的旋光性和对映体现象相差 4 个点群：C_s-m，C_{2v}-$mm2$，S_4-$\bar{4}$，D_{2d}-$\bar{4}2m$。在这 4 个点群中，沿着镜面和$\bar{4}$也不可能有旋光现象产生，但其他的方向则有可能出现旋光性。压电效应是指晶体受到压缩或扭转而能诱发产生偶极矩的现象。二次谐波倍频效应是指光波通过晶体产生出频率为入射光二倍的光的效应，能产生这两种物理性质的有 20 种非中心对称的晶体，即除点群 O-432 以外其他一切非中心对称的晶体均有可能出现。热电效应和铁电效应是指晶体受热或在电场作用下改变晶体电偶极矩的现象，这类晶体必须是极性晶体；即 C_n 和 C_{nv}(n=1,2,3,4,6)两类点群的晶体，这些点群为异极对称型点群，相应晶体的对称元素上总有一条直线，例如对称轴线，其正负方向不等价。

晶体折光率在不同方向上的大小数值，可用折光率椭球表示。表 9.3.2 列出各个晶系的晶体所具有的光学性质。

表 9.3.2　各晶系晶体的光学性质

晶系	折光率椭球形状	光学特性
立方	圆　球	各向同性，无双折射
四方 三方 六方	旋转椭球	单光轴 各向异性 有双折射
正交 单斜 三斜	一般椭球	双光轴 各向异性 有双折射

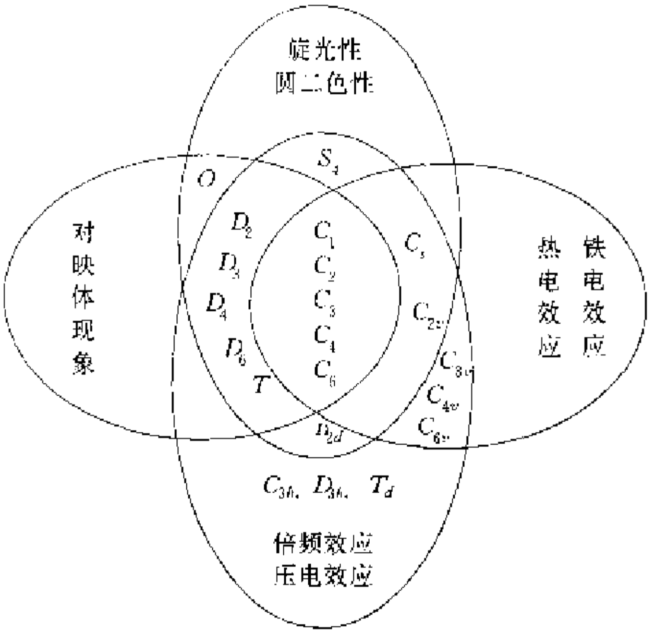


图 9.3.4 非中心对称晶体的点群及物理性质的关系图

晶体的力学性能主要决定于晶体内部原子间的结合力。结合力强、各个方向都没有薄弱环节，则硬度高、力学性能强，但与晶体对称性没有直接关系。物质硬度的 Mohs 标度，原来分为10级，最硬的金刚石硬度为10。鉴于金刚石会压碎、延伸或压缩，用 Mohs 十等级的单凭经验来做的方法，很难精确地定量地定出物质的硬度。有的建议增加一些较硬材料作标准，改进原来的十等级为十五等级。表 9.3.3 列出改进的十五等级的 Mohs 硬度标度。

表 9.3.3 改进的 Mohs 硬度标度和相应的材料

硬度标度*	材料
1 (1)	滑石 $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$
2 (2)	石膏 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$
3 (3)	方解石 $CaCO_3$
4 (4)	萤石 CaF_2
5 (5)	磷灰石 $Ca_5(PO_4)_3(OH,F,Cl)$
6 (6)	正长石 $KAlSi_3O_8$
7	玻璃态硅石 SiO_2
8 (7)	石英 SiO_2
9 (8)	黄玉 $Al_2SiO_3(OH,F)_2$
10	锌光晶石 $ZnAl_2O_4$
11	玻璃态锆石 ZrO_2
12 (9)	玻璃态氧化铝 Al_2O_3
13	碳化硅 SiC
14	碳化硼 BC
15 (10)	金刚石 C

* 括号中为十等级标度。

9.4 晶体的空间点阵类型

在前面 9.2 节中讨论了平移对称性对晶体对称元素的制约，使得晶体中的对称轴的轴次只有 1，2，3，4，6 五种。平移使得滑移面的平移量为平移方向周期的一半、螺旋轴 n_m 的平移量 $\tau=\frac{m}{n}t$，这里 m 和 n 都是整数，n 为螺旋轴的轴次，$m=1,2,\cdots,n-1$，t 是螺旋轴轴向的平移周期。当这些对称元素进入晶体点阵之后，又会回头来制约平移群和点阵的类型，使得晶体中存在的点阵类型只有 14 种，即 14 种 Bravais 点阵。

当为一空间点阵选出 3 个不共面的单位矢量 $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c}$ 后，由 $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c}$ 线性组合所得的平移矢量 $\boldsymbol{t}_{mnp}=m\boldsymbol{a}+n\boldsymbol{b}+p\boldsymbol{c}$ 端点的集合，给出周期排布的无限个全同点。平移矢量包含着两重意义：第一，它表示出点阵点的空间位置，若从点阵中任意选一点作原点(0,0,0)，每一点阵点相对于原点的位置都可以用 m,n,p 表示。其次，它表示操作。由于每一点的全同性，当进行平移操作，将体系沿矢量 $\boldsymbol{t}_{mnp}$ 进行平移，体系将复原。单位矢量 $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c}$ 的选择可以有许许多多种，但通用的是以晶体学对称性作根据的一种方式。对称性是点阵类型分类的依据。

点阵的对称性中除平移的对称性外，还有点阵所具有的点群对称性，晶体学中只存在 32 种点群，由于点阵中有平移周期 t，必然也存在着平移周期 $-t$，所以点阵点群只需在 32 种点群中的 11 种中心对称点群中寻找。而 11 种中心对称的点群，有 4 种由于点阵中点的对称性是全对称的，会自动成为对称性更高的点群：

$$C_{4h}\text{-}\frac{4}{m}\rightarrow D_{4h}\text{-}\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m},\qquad C_{3i}\text{-}\bar{3}\rightarrow D_{3d}\text{-}\bar{3}\frac{2}{m},$$

$$C_{6h}\text{-}\frac{6}{m}\rightarrow D_{6h}\text{-}\frac{6}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m},\qquad T_h\text{-}\frac{2}{m}\bar{3}\rightarrow O_h\text{-}\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$$

这样点阵点群只有 7 种：

$$C_i\text{-}\bar{1},\ C_{2h}\text{-}\frac{2}{m},\ D_{2h}\text{-}\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m},\ D_{4h}\text{-}\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m},\ D_{3d}\text{-}\bar{3}\frac{2}{m},\ D_{6h}\text{-}\frac{6}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m},\ O_h\text{-}\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$$

某一晶体的点阵所属的点群是这 7 种点群之一。由于将点阵点看作是全对称的，它们是全对称点群。各种晶体的实际对称性没有能够高于这种全对称点群。这 7 个点阵点群形成点阵分类的基础。

7 种点阵点群的单位平移矢量 $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c}$ 的选择，即晶胞的选择，可按上节选晶轴的方法选出 6 种平行六面体单位，即 6 种形状的晶胞。这些单位可以是素单位(P)，每个平行六面体单位中只包含一个点阵点，也可以是带心的复单位，在晶胞中包含一个以上点阵点。带心的型式有：

体心(I)：在晶胞中心加一点阵点，晶胞内共有 2 个点阵点。

面心(F)：在晶胞各个面中心加点阵点，晶胞内共有 4 个点阵点。

A 心(A)：晶胞 A 面，即(100)面，中心加一点阵点，晶胞共有 2 个点阵点，B 心(B)和 C 心(C)与此相同，只是面不同。

R 心(R)：在晶胞内$\left(\frac{2}{3}\frac{1}{3}\frac{1}{3}\right)$和$\left(\frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{2}{3}\right)$处加两个点阵点，晶胞共有 3 个点阵点。

加点阵点时，要满足所属的点阵点群对称性不改变，而且要求是最小的单位。例如立方晶系只有体心和面心不改变 $O_h\text{-}\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$ 对称性。但若只有一个面带心，就会破坏这一点群的对称

性。四方晶系带心的形式只有体心四方(tI)一种,面心四方可划成更小的体心四方,如图9.4.1(a)所示;C心四方可划成更小的简单四方,如图9.4.1(b)。而A心或B心或A和B两面同时带心都不符合四方晶系点阵单位的要求。

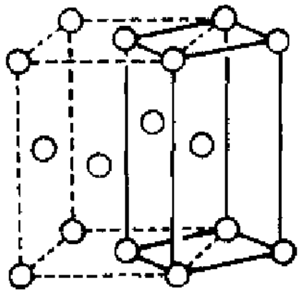


图 9.4.1 (a)面心四方可划成更小的体心四方;(b)C心四方可划成更小的简单四方

同理,C心单斜,A心单斜或体心单斜是同一点阵类型,可以通过转换单位矢量的选择而更改。例如体心单斜mI(虚线)可以按图9.4.2所示,更换单位矢量而变成C心单斜mC(实线)。

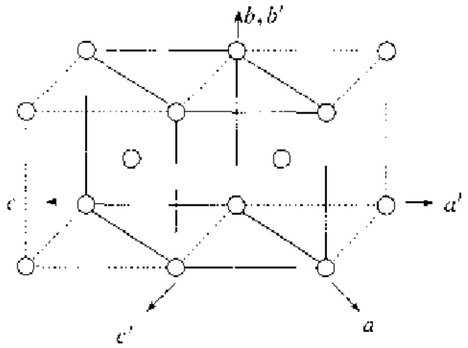


图 9.4.2 体心单斜(mI,虚线)点阵可更换单位矢量转换为A心单斜(mA,实线)点阵

按照点阵点群的对称性和带心的方式,将点阵分成14种类型是目前通用的分类方法,最早由Bravais(1866)提出,故称为14种Bravais点阵类型或14种空间点阵类型,如图9.4.3所示,有关情况列于表9.4.1。

表中同一晶族的点阵类型差别在于带心方式的不同,所以先用一个小写字母标记其晶族,然后用一个大写字母标记带心方式。

由于六方晶族中包含有三方晶系和六方晶系,这两个晶系的特征对称元素不同。在hP空间点阵类型中,既可容纳六方晶系对称性,也可容纳三方晶系对称性。而hR空间点阵类型则只能容纳三方晶系的对称性。在许多书籍中,将hR画一简单菱面体点阵类型表示。这样一方面简单点阵不用P而用R心。另一方面hP中又包含有三方晶系的晶体。这两点常常使得读者不易理解。其实立方面心和立方体心点阵类型均可以划出简单菱面体晶胞,菱面体也并非专属于三方晶系。图9.4.4示出hR和菱面体素晶胞的关系。

表 9.4.1　晶系、晶族和点阵类型

晶系	点群数目	晶族	点阵类型*	点阵点群	空间群数目	Bravais 系
三斜	2	三斜 a	$aP(1)$	$\bar{1}$	2	三斜
单斜	3	单斜 m	$mP(2)$ $mC(3)$	$\frac{2}{m}$	13	单斜
正交	3	正交 o	$oP(4)$, $oA(5)$ $oI(6)$, $oF(7)$	$\frac{2}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	59	正交
三方	5	六方 h	$hR(9)$	$\bar{3}\frac{2}{m}$	7	菱面体
			$hP(8)$		18	六方
六方	7		$hP(8)$	$\frac{6}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	27	
四方	7	四方 t	$tP(10)$ $tI(11)$	$\frac{4}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$	68	四方
立方	5	立方 c	$cP(12)$, $cI(13)$ $cF(14)$	$\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$	36	立方

*括号中的数字为相应于图 9.4.3 中的序号。

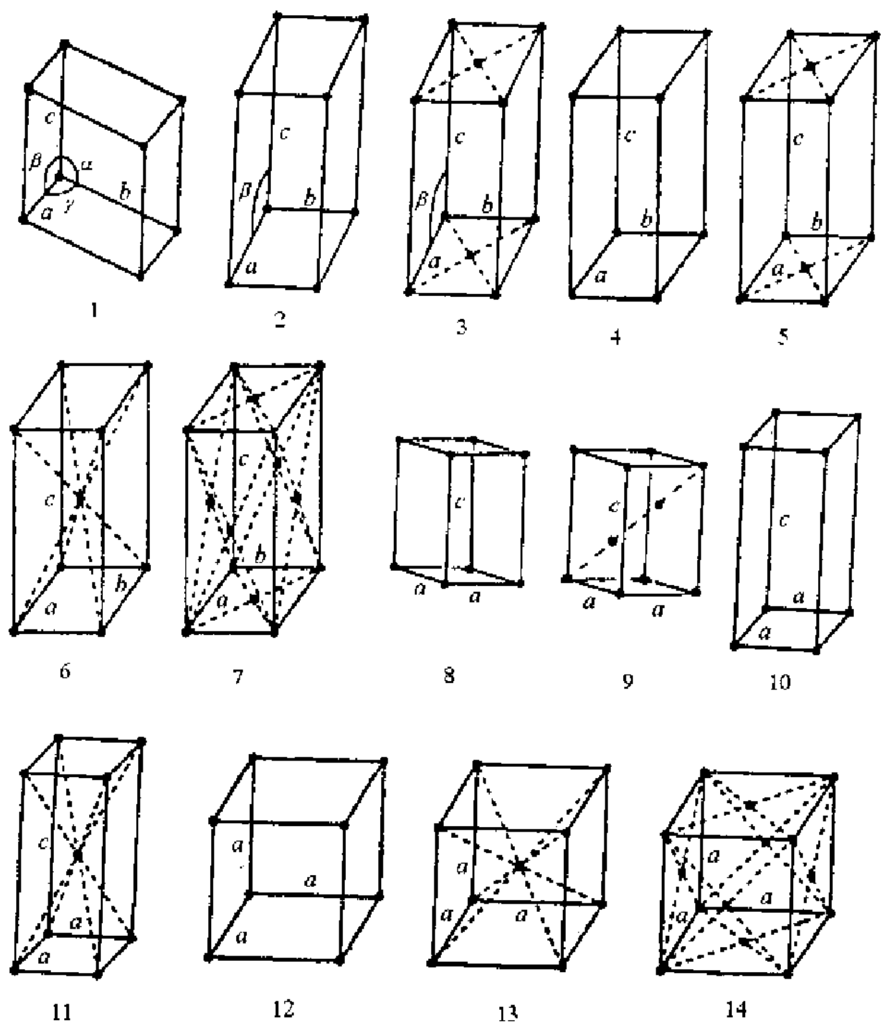


图 9.4.3　14 种空间点阵类型

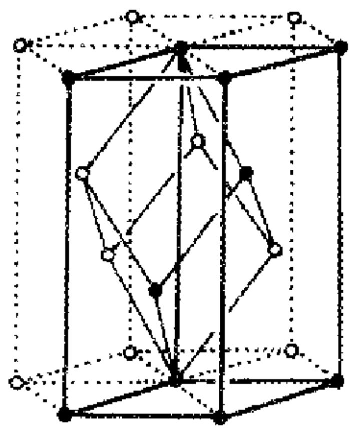


图 9.4.4 hR 点阵型式和菱面体素晶胞的关系

9.5 空 间 群

空间群是晶体学空间对称操作的集合。空间群包含了极其丰富的晶体空间对称性的内容。有关空间群的知识对所有从事晶体学、化学、固体科学及其相关学科的研究工作者都是极为有用的。《晶体学国际表》A 卷对 230 个空间群一一地加以描述,并详细介绍使用指南,它是有关空间群内容最重要、最权威的参考资料。本节除简单地介绍从 32 个晶体学点群推导出 230 个空间群的思路外,主要为读者介绍怎样查阅国际表。

9.5.1 点操作与平移操作的组合

将点操作和平移操作组合在一起,可得到螺旋旋转(包括纯旋转)、滑移反映和旋转倒反(或旋转反映)三类复合操作,以及这些复合操作的对称元素出现的位置。这些信息对于了解空间群中对称元素的分布具有重要意义。下面分三点加以叙述。

1. 纯旋转操作和平移操作的组合

图 9.5.1(a)示出先绕 A 轴转 α 角,接着沿垂直于 A 轴的某方向平移 t 这个复合操作的情况。过轴 A 作垂直于 t 的平面 AA'',在 AA''平面两侧对称位置作平面 1 和平面 2,使其夹角为 α。操作 A_α 把平面 1 变换为平面 2,操作 t 把平面 2 变换为平面 3。复合操作(A_α,t)把平面 1 变为平面 3。在复合操作(A_α,t)作用下,平面 2 和平面 3 平行,平面 1 和平面 3 在 B 处的夹角为 α。可证明 B 轴在 A 和 A'的垂直平分线上,$\angle ABA'=\alpha$,B 到 AA'线的垂直距离为$\frac{t}{2}\cot\frac{\alpha}{2}$。因此,复合操作($A_\alpha$,$t$)等效于绕 B 轴旋转 α 角,B 轴位于 AA'的中垂面上,距 AA'的值为:

$$BB'=\frac{t}{2}\cot\frac{\alpha}{2}$$

若 A 处的旋转轴为 2 次轴,$\alpha=180°$,BB'的值为 0,即在平移 t 的中心点处会出现 2 次轴,如图9.5.1(b)所示。

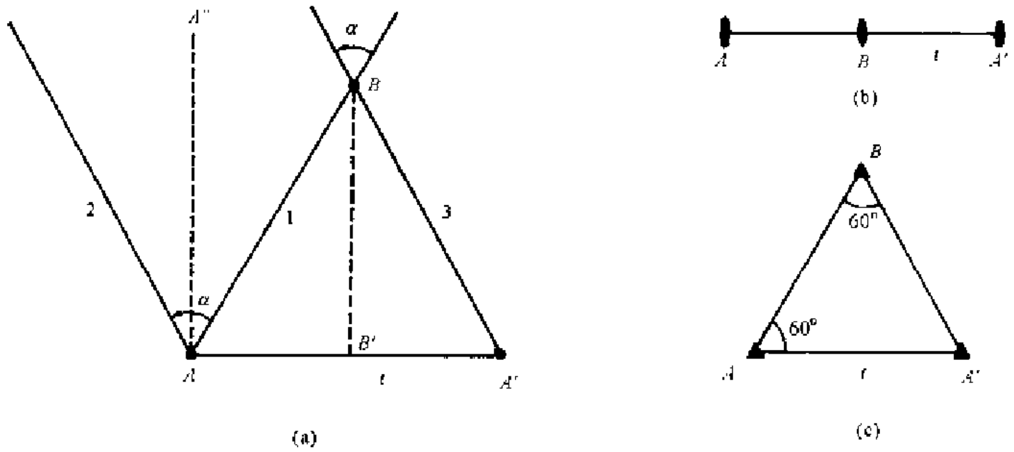


图 9.5.1 (a) 旋转轴 A_α 与平移 t 的组合；(b) 2 次旋转轴与 t 的组合；(c) 3 次旋转轴与 t 的组合

若 A 处的旋转轴为 3 次轴，$\alpha=120°$，BB' 的距离为 $\frac{t}{2}\cot 60°$。$AA'B$ 构成一等边三角形，如图 9.5.1(c)。

2. 反映与平移的组合

图 9.5.2 示出镜面 m_1 的反映和任意平移 $\boldsymbol{t}=\boldsymbol{t}_\perp+\boldsymbol{t}_\parallel$ 的组合。这里把 $\boldsymbol{t}$ 分为两部分：$\boldsymbol{t}_\perp$ 表示平移 $\boldsymbol{t}$ 沿垂直于镜面方向的分量，$\boldsymbol{t}_\parallel$ 表示平行于镜面的分量。m_1 把分子 1R 变换成分子 2L，$\boldsymbol{t}_\perp$ 把分子 2L 变换成分子 3L，$\boldsymbol{t}_\parallel$ 把分子 3L 变换成分子 4L。从另一个角度看，从分子 1R 到分子 3L 的过程可看作 m_1 平移 $\boldsymbol{t}_\perp/2$ 所得的镜面 m_2 把分子 1R 变换成分子 3L。因此，反映 m_1 与平移 $\boldsymbol{t}$ 组合的结果为一滑移反映。滑移面 m_2 较原镜面 m_1 位移 $\boldsymbol{t}_\perp/2$，滑移量为 $\boldsymbol{t}_\parallel$。

由此可见，晶体中镜面或滑移面的间距是镜面或滑移面垂直方向点阵平移周期的 1/2。

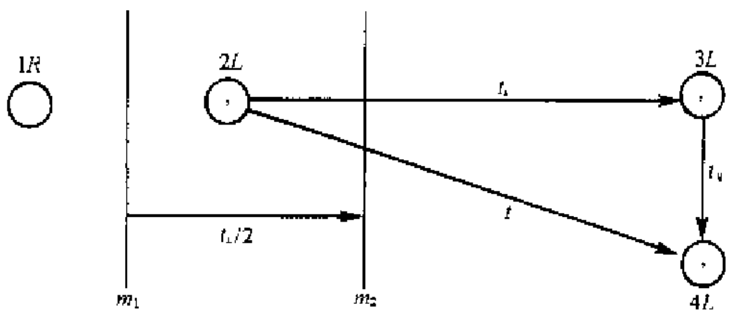


图 9.5.2 镜面和平移的组合

金刚石滑移面仅出现于面心正交、体心四方、面心立方和体心立方等 4 种点阵型式的晶体中。面心或体心平移矢量可分解为垂直于滑移面的分量 $\boldsymbol{t}_\perp$ 与平行于滑移面的分量 $\boldsymbol{t}_\parallel$ 两部分，其中 $\boldsymbol{t}_\perp$ 与金刚石滑移组合的结果使得金刚石滑移面的间距为 $\boldsymbol{t}_\perp/2$ 即滑移面垂直方向点阵平移周期的 1/4。而 $\boldsymbol{t}_\parallel$ 则使得相邻金刚石滑移的滑移方向交替地取两种对角线方向之一。

3. 旋转反映与平移的组合。

旋转反映操作是绕 A 轴旋转 α 角，然后对和 A 轴垂直的镜面 m_1 进行反映，它和任意平移 $\boldsymbol{t}$ 组成的复合操作可分析如下：先将 $\boldsymbol{t}$ 分解为 $\boldsymbol{t}_\perp$ 和 $\boldsymbol{t}_\parallel$ 两部分，$\boldsymbol{t}_\perp$ 和镜面 m_1 垂直(和 A 轴平

行)，$t_{\parallel}$ 和镜面 m_1 平行(和 A 轴垂直)。$t_{\parallel}$ 和镜面 m_1 组合在一起相当于在 $t_{\perp}/2$ 处镜面 m_2 的反映(参看图 9.5.2)。$t_{\parallel}$(它和 A 轴垂直)和旋转轴 A 组合，相当于绕 B 轴旋转 α 角[参看图 9.5.1(a)]。将这两者结合在一起说明旋转反映与平移的组合仍为旋转反映，只是对称元素的位置移动了，镜面位移了 $t_{\perp}/2$(这里 $t_{\perp}$ 指和反映面垂直而和旋转轴平行)，旋转轴由 A 移到 B。

对称中心($\bar{1}$)相当于 2 次映轴(S_2)，它和平移 $\boldsymbol{t}$ 的组合是使对称中心沿平移方向移动 $\boldsymbol{t}/2$ 处产生新的对称中心。

9.5.2 空间群的推导

空间群可以分为点式空间群和非点式空间群两大类。对点式空间群而言，它的点群的对称操作也正好是空间群本身的对称操作。非点式空间群的点群的点操作中，总会有一些不是空间群本身的对称操作。

1. *点式空间群的推导*

空间群的对称操作包括平移群的平移操作和点操作两部分，当对称操作中的所有平移，包括点阵平移和小于单位矢量的平移都等于零时，剩下的点对称操作的集合，即为空间群的点群。空间群的点群必定是 32 个晶体学点群之一，而空间群的点群的对称操作也正好是空间群本身的对称操作。

点阵平移群共有 14 种，即 14 种 Bravais 点阵型式，晶体学点群共有 32 种，推导点式空间群时，可对一个平移群选合适的点群，即在该点群的点操作作用下，用平移群描述的晶体点阵不变。平移群具有该点群所描述的对称性。实际上，14 个 Bravais 点阵就是按此原则由 32 个晶体学点群推导出来的。例如，对任意一个正交点阵的平移群而言，它的点群只可能是 mmm，$mm2$ 或 222。一般说来，由 14 个 Bravais 点阵中的任一个点阵出发，找出与此点阵相协调的点群，则此点阵的平移群与这些点群中的任何一个相乘，就得到一个点式空间群。

今以正交晶系点阵为例，说明推导点式空间群的方法。简单正交点阵具有点群 222、$mm2$，mmm 的对称性，因此，可依次把具有这三种点对称性的分子或原子团放在正交点阵的每点阵点上，放置时必须让这些分子的对称元素和简单正交点阵的对称元素重合。例如，当放置点群为 $mm2$ 分子时，两个镜面的法线以及 2 次轴必须分别平行于正交点阵的晶胞的一个棱边。由于点阵的平移周期性，必须在每一点阵点处都要这样放置一个同样的分子。这样得到的晶体结构既具有平移对称性，而对于每个点阵点其周围环境还具有点群 $mm2$ 的对称性。这个空间群的记号为 C_{2v}^1-$Pmm2$。记号的前面是 Schöenflies 记号 C_{2v}^1，它说明这个空间群是和点群 C_{2v} 同态的，可由 C_{2v} 点群推导出来，而右上角的上标 1 表示同一点群的不同空间群的序号。记号后面部分 $Pmm2$ 是空间群的国际记号，P 表示简单点阵，$mm2$ 为描述该空间群的基本对称操作。图 9.5.3 示出国际表中对 C_{2v}^1 空间群中对称元素排布和等效点系的图形。

在简单正交点阵的每个点阵点处改为放置具有点对称性为 222 或点对称性为 mmm 的分子，这样得到的两个空间群分别为 D_2^1-$P222$ 和 D_{2h}^1-$Pmmm$。

用同样的方法在 C 心正交点阵的每个点阵点加上具有 $mm2$ 点对称性的分子，注意安放的方向，使每一点阵点的周围环境点对称都符合 $mm2$。这个空间群的记号为 C_{2v}^{11}-$Cmm2$(空间群序号为 35)，其对称元素和等效点的排布示于图 9.5.4(a)。这个空间群中平移周期为 $(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b})/2$，它和点操作组合的结果产生了更多的 2 次轴和用虚线标出的滑移面。但对于空间群的描述，这些新的对称元素是非基本的。用类似的方法可以推得 D_2^6-$C222$ 和 D_{2h}^{19}-$Cmmm$。

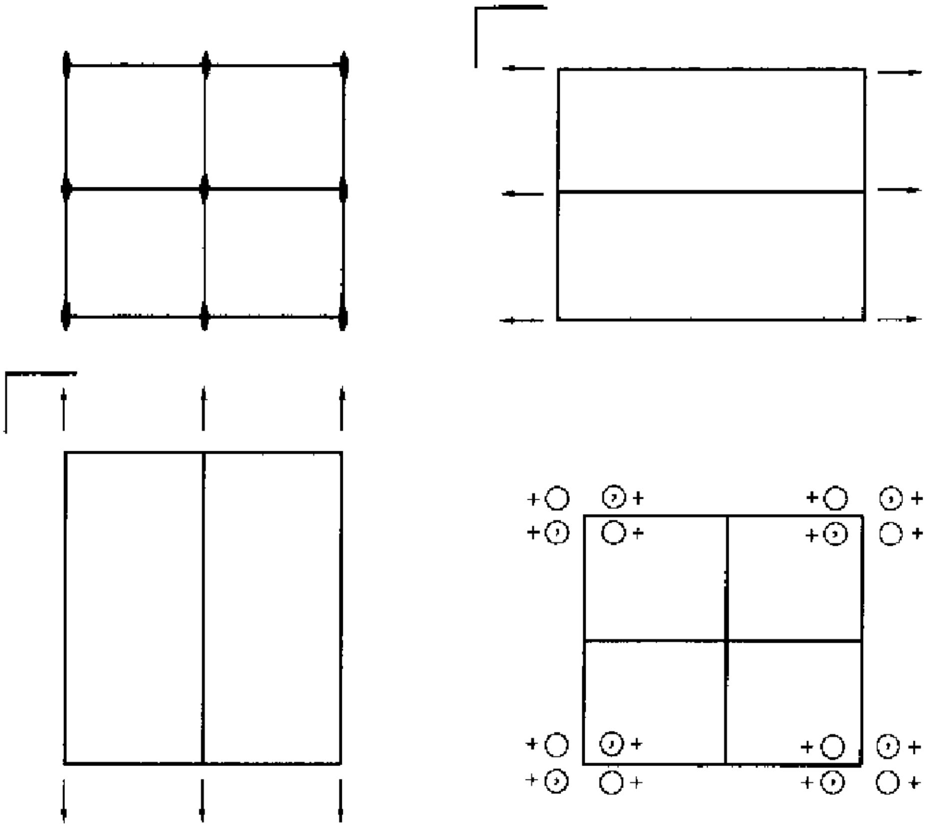
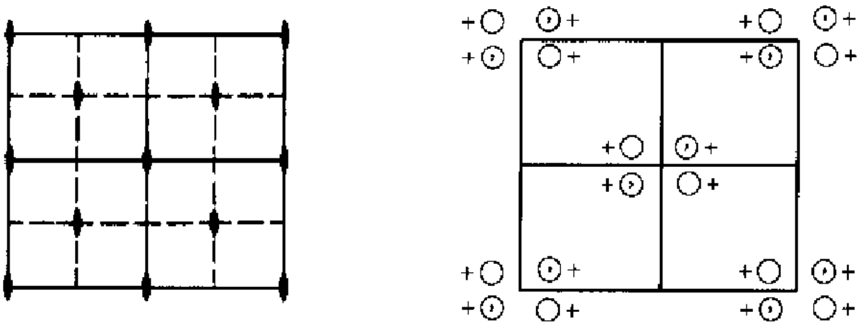
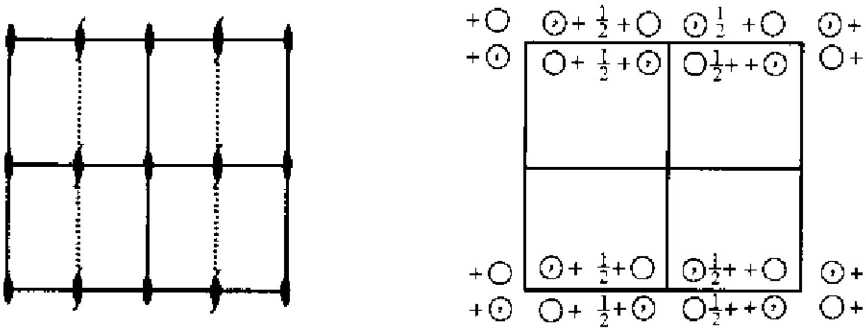


图 9.5.3 C_{2v}^{1}-*Pmm*2 空间群对称元素和等效点系的排布



(a)



(b)

图 9.5.4 (a) 空间群 *Cmm*2 和(b)空间群 *Amm*2 的对称元素和等效点系的排布

将体心正交点阵和面心正交点阵分别和 222，$mm2$，mmm 三个点群组合，可得到其他 6 个空间群，列于表 9.5.1 中。

另外，正交晶系中的 A 心，B 心和 C 心三种 Bravais 点阵是等价的。但当把这些点阵和点群 $mm2$ 组合时，既可让 2 次轴（设它沿 c 方向）垂直于带心的面，也可让它平行于带心的面，前一种情况得到的是空间群 $Cmm2$，后一种情况得到的空间群是 $Amm2$ 或 $Bmm2$，后两者是等价的，取其中的一种即可，如取 $Amm2$。$Amm2$ 对称元素和等效点系的排布示于图 9.5.4(b)，它在物理上与 $Cmm2$ 是不同的空间群，是一种独立的空间群，记号为：$C_{2v}^{14}-Amm2$（空间群序号 38）。由于这个空间群是考虑到点群的对称元素相对于晶胞的取向后得到的，故加“＊”号（见表 9.5.1）。

按上述方法将空间点阵和晶体学点群相结合，共可推导出 73 种点式空间群，在表 9.5.1 列出。

表 9.5.1　73 个点式空间群

晶系	点阵型式	空间群（只用国际记号）
三斜	aP	$P1$，$P\bar{1}$
单斜*	mP	$P2$，Pm，$P2/m$
	mC	$C2$，Cm，$C2/m$
正交	oP	$P222$，$Pmm2$，$Pmmm$
	oC 或 oA	$C222$，$Cmm2$，$Amm2$*，$Cmmm$
	oI	$I222$，$Imm2$，$Immm$
	oF	$F222$，$Fmm2$，$Fmmm$
四方	tP	$P4$，$P\bar{4}$，$P4/m$，$P422$，$P4mm$
		$P\bar{4}2m$，$P\bar{4}m2$*，$P4/mmm$
	tI	$I4$，$I\bar{4}$，$I4/m$，$I422$，$I4mm$
		$I\bar{4}2m$，$I\bar{4}m2$*，$I4/mmm$
三方	hP	$P3$，$P\bar{3}$，$P312$，$P321$*，$P3m1$
		$P31m$*，$P\bar{3}1m$，$P\bar{3}m1$*
	hR	$R3$，$R\bar{3}$，$R32$，$R3m$，$R\bar{3}m$
六方	hP	$P6$，$P\bar{6}$，$P6/m$，$P622$，$P6mm$
		$P\bar{6}m2$，$P\bar{6}2m$*，$P6/mmm$
立方	cP	$P23$，$Pm\bar{3}$，$P432$，$P\bar{4}3m$，$Pm\bar{3}m$
	cI	$I23$，$Im\bar{3}$，$I432$，$I\bar{4}3m$，$Im\bar{3}m$
	cF	$F23$，$Fm\bar{3}$，$F432$，$F\bar{4}3m$，$Fm\bar{3}m$

* b 为唯一性轴。

2. 非点式空间群的推导

非点式空间群可由点式空间群推导而得。推导方法是把点式空间群中的点操作依次换成和它同形的操作；或者说将点对称元素依次换成同形的对称元素。例如，将 2 次旋转轴换成 2 次螺旋轴 2_1；将 4 次旋转轴换成 4_1，4_2，4_3 等 4 次螺旋轴；将镜面 m 换成滑移反映面，a，b，c，n，d 等。替换后抛弃其中不可能的组合，把其中相同的归并到一起，就可以推导出全部 230 个空间群。

今以 D_4^1-P422 点式空间群用 4_1，4_2，4_3 代替 4，用 2_1 代替 2，进行替换，抛弃不可能的组

合，将相同的归并在一起，可得下面 7 个空间群。

$D_4^2-P42_12$，$D_4^3-P4_122$，$D_4^4-P4_12_12$，$D_4^5-P4_222$，$D_4^6-P4_22_12$，$D_4^7-P4_322$，$D_4^8-P4_32_12$.

在 230 种空间群中，有 11 对空间群互成对映关系，即每对空间群中的一个是另一个的镜像。例如空间群 $P3_1$ 和 $P3_2$ 就是互成镜像的一对。这类空间群不应含第 Ⅱ 类对称操作，而必须含有 3_1 和 3_2，4_1 或 4_3，6_1 或 6_5，6_2 或 6_4 等螺旋轴。11 对互呈对映的空间群列于表 9.5.2 中。

表 9.5.2　11 对互呈对映的空间群(括号中为空间群序号)

$C_3^2-P3_1$(144)	$C_3^3-P3_2$(145)
$C_4^2-P4_1$(76)	$C_4^4-P4_3$(78)
$C_6^2-P6_1$(169)	$C_6^3-P6_5$(170)
$C_6^4-P6_2$(171)	$C_6^5-P6_4$(172)
$D_3^3-P3_112$(151)	$D_3^5-P3_212$(153)
$D_3^4-P3_121$(152)	$D_3^6-P3_221$(154)
$D_4^3-P4_122$(91)	$D_4^7-P4_322$(95)
$D_4^4-P4_12_12$(92)	$D_4^8-P4_32_12$(96)
$D_6^2-P6_122$(178)	$D_6^3-P6_522$(179)
$D_6^4-P6_222$(180)	$D_6^5-P6_422$(181)
O^6-P4_332(212)	O^7-P4_132(213)

属于这些空间群的晶体通常具有旋光性，而互相对映的两个旋光方向相反。例如 α-石英(SiO_2)，空间群为 $D_3^4-P3_121$ 为右旋，而 $D_3^6-P3_221$ 的 α-石英为左旋。

9.5.3　空间群的分类

230 种空间群在各个晶系和点群中的分布及排列次序列于表 9.5.3 中。表中标下划线的空间群(共计 68 个)，是能够通过晶体所属的 Laue 点群和系统消光唯一确定的(参看 9.5.5 节)。

表 9.5.3　230 个空间群在各晶系和点群中的分布和排列次序

序号	三斜	
1	$1(C_1)$	$P1$
2	$\bar{1}(C_i)$	$P\bar{1}$
序号	单斜	
3—5	$2(C_2)$	$P2,P2_1,C2$
6—9	$m(C_s)$	Pm,Pc,Cm,Cc
10—15	$2/m(C_{2h})$	$P2/m,P2_1/m,C2/m,P2/c,\underline{P2_1/c},C2/c$
序号	正交	
16—24	$222(D_2)$	$P222,\underline{P222_1},\underline{P2_12_12},\underline{P2_12_12_1},\underline{C222_1},C222,F222,I222,I2_12_12_1$
25—46	$mm2(C_{2v})$	$Pmm2,Pmc2_1,Pcc2,Pma2_1,Pca2_1,Pnc2_1,Pmn2_1,Pba2,Pna2_1,Pnn2,Cmm2,Cmc2_1,Ccc2,Amm2,Abm2,Ama2,Aba2,Fmm2,\underline{Fdd2},Imm2,Iba2,Ima2$

续表

序号	正交	
47—74	$mmm(D_{2h})$	$Pmmm,\underline{Pnnn},Pccm,\underline{Pban},Pmma,\underline{Pnna},Pmna,\underline{Pcca},Pbam,\underline{Pccn},Pbcm,Pnnm,Pmmn,\underline{Pbcn},\underline{Pbca},Pnma,Cmcm,Cmca,Cmmm,Cccm,Cmma,\underline{Ccca},Fmmm,\underline{Fddd},Immm,Ibam,\underline{Ibca},Imma$
序号	四方	
75—80	$4(C_4)$	$P4_1,\underline{P4_1},P4_2,\underline{P4_3},I4,\underline{I4_1}$
81—82	$\bar{4}(S_4)$	$P\bar{4},I\bar{4}$
83—88	$4/m(C_{4h})$	$P4/m,P4_2/m,\underline{P4/n},\underline{P4_2/n},I4/m,\underline{I4_1/a}$
89—98	$422(D_4)$	$P422,\underline{P42_12},P4_122,\underline{P4_12_12},\underline{P4_222},\underline{P4_22_12},\underline{P4_322},\underline{P4_32_12},I422,\underline{I4_122}$
99—110	$4mm(C_{4v})$	$P4mm,P4bm,P4_2cm,P4_2nm,P4cc,P4nc,P4_2mc,P4_2bc,I4mm,I4cm,I4_1md,\underline{I4_1cd}$
111—122	$\bar{4}m(D_{2d})$	$P\bar{4}2m,P\bar{4}2c,P\bar{4}2_1m,\underline{P\bar{4}2_1c},P\bar{4}m2,P\bar{4}c2,P\bar{4}b2,P\bar{4}n2,I\bar{4}m2,I\bar{4}c2,I\bar{4}2m,I\bar{4}2d$
123—142	$4/mmm(D_{4h})$	$P4/mmm,P4/mcc,\underline{P4/nbm},\underline{P4/nnc},P4/mbm,P4/mnc,\underline{P4/nmm},\underline{P4/ncc},P4_2/mmc,P4_2/mcm,\underline{P4_2/nbc},\underline{P4_2/nnm},P4_2/mbc,P4_2/mnm,\underline{P4_2/nmc},\underline{P4_2/ncm},I4/mmm,I4/mcm,\underline{I4_1/amd},\underline{I4_1/acd}$,
序号	三方——六方	
143—146	$3(C_3)$	$P3,P3_1,P3_2,R3$
147—148	$\bar{3}(C_{3i})$	$P\bar{3},R\bar{3}$
149—155	$32(D_3)$	$P312,P321,\underline{P3_112},\underline{P3_121},\underline{P3_212},\underline{P3_221},R32$
156—161	$3m(C_{3v})$	$P3m1,P31m,P3c1,P31c,R3m,R3c$
162—167	$\bar{3}m(D_{3d})$	$P\bar{3}1m,P\bar{3}1c,P\bar{3}m1,P\bar{3}c1,R\bar{3}m,R\bar{3}c$
168—173	$6(C_6)$	$P6,\underline{P6_1},\underline{P6_5},\underline{P6_2},\underline{P6_4},P6_3$
174	$\bar{6}(C_{3h})$	$P\bar{6}$
175—176	$6/m(C_{6h})$	$P6/m,P6_3/m$
177—182	$62(D_6)$	$P622,\underline{P6_122},\underline{P6_522},\underline{P6_222},\underline{P6_422},\underline{P6_322}$
183—186	$6m(C_{6v})$	$P6mm,P6cc,P6_3cm,P6_3mc$
187—190	$\bar{6}m(D_{3h})$	$P\bar{6}m2,P\bar{6}c2,P\bar{6}2m,P\bar{6}2c$
191—194	$6/mmm(D_{6h})$	$P6/mmm,P6/mcc,P6_3/mcm,P6_3/mmc$
序号	立方	
195—199	$23(T)$	$P23,F23,I23,\underline{P2_13},I2_13$
200—206	$m\bar{3}(T_h)$	$Pm\bar{3},\underline{Pn\bar{3}},Fm\bar{3},\underline{Fd\bar{3}},Im\bar{3},\underline{Pa\bar{3}},\underline{Ia\bar{3}}$
207—214	$43(O)$	$P432,\underline{P4_232},F432,F4_132,I432,\underline{P4_332},\underline{P4_132},I4_132$
215—220	$\bar{4}3m(T_d)$	$P\bar{4}3m,F\bar{4}3m,I\bar{4}3m,P\bar{4}3n,F\bar{4}3c,\underline{I\bar{4}3d}$
221—230	$m\bar{3}m(O_h)$	$Pm\bar{3}m,\underline{Pn\bar{3}n},Pm\bar{3}n,Pn\bar{3}m,Fm\bar{3}m,Fm\bar{3}c,\underline{Fd\bar{3}m},\underline{Fd\bar{3}c},Im\bar{3}m,\underline{Ia\bar{3}d}$

* 表中标下划线的空间群是能够通过晶体所属的 Laue 点群和系统消光唯一地定出的。

9.5.4 空间群图表的内容和安排

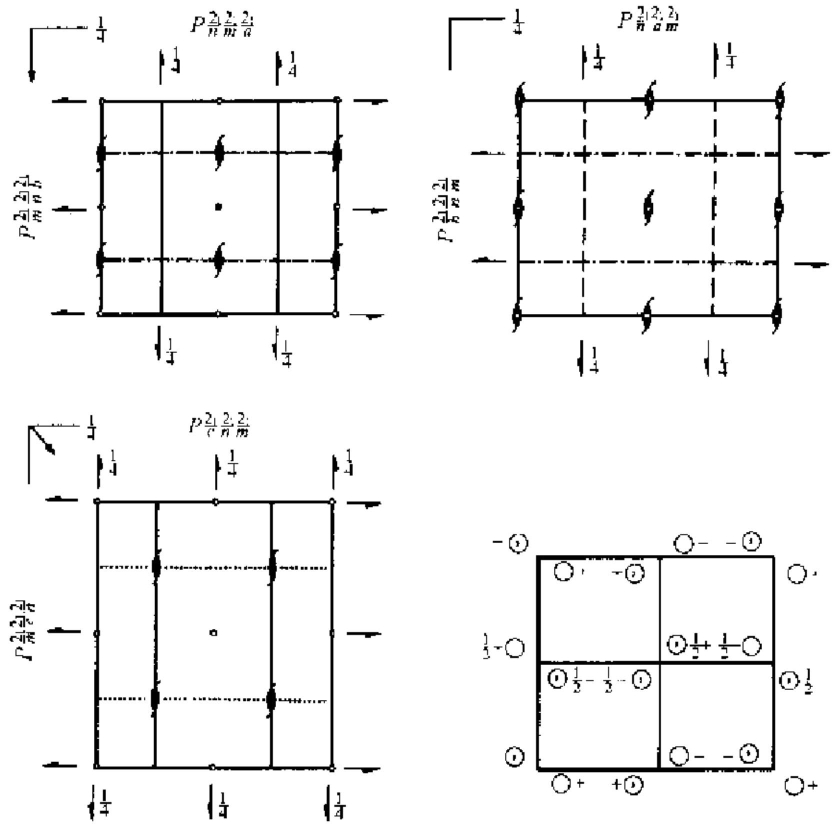
有关 230 个空间群的详细资料载于国际晶体学表 A 卷中。每个群一般有左右两页篇幅，在其中涉及各个空间群的对称元素的配置、一般等效点系位置的配置，一般和特殊等效位置的

对称性和坐标，反(衍)射出现的条件，空间群的母子群的关系等等。这些资料对于晶体结构的测定、认识、描述，对于相变的研究等等都是非常重要的。

为了了解空间群图表的内容和安排，下面选用常见的 D_{2h}^{16}—*Pnma* 作为例子，对它的内容逐一地予以说明，以供查阅其他空间群作参考。图 9.5.5 和图 9.5.6 示出晶体学国际表 *A* 卷中关于空间群 D_{2h}^{16}—*Pnma* 的图表。

Pnma D_{2h}^{16} *mmm* Orthorhombic

No. 62 $P2_1/n2_1/m2_1/a$ Patterson symmetry *Pmmm*



Origin at $\bar{1}$ **on** 1 2$_1$ 1

Asymmetric unit $0\leq x\leq\frac{1}{2}$; $0\leq y\leq\frac{1}{4}$; $0\leq z\leq 1$;

Symmetry operations

(1) 1	(2) $2\left(0,0,\frac{1}{2}\right)$ $\frac{1}{4}$, 0, z	(3) $2\left(0,\frac{1}{2},0\right)$ 0, y, 0	(4) $2\left(\frac{1}{2},0,0\right)$ x, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$
(5) $\bar{1}$ 0,0,0	(2) a x, y, $\frac{1}{4}$	(7) m x, $\frac{1}{4}$, z	(8) $n\left(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$ $\frac{1}{4}$, y, z

图 9.5.5 晶体学国际表对空间群 D_{2h}^{16}—*Pnma* 的描述：左页图表

CONTINUED	NO. 62	*Pnma*

Generators selected (1); $t(1,0,0)$; $t(0,1,0)$; $t(0,0,1)$; (2); (3); (5)

Positions

Multiplicity, Wyckoff letter, Site symmetry	Coordinates	Reflection conditions
		General:
8 *d* 1	(1) x, y, z (2) $\bar{x}+\frac{1}{2}, \bar{y}, z+\frac{1}{2}$ (3) $\bar{x}, y+\frac{1}{2}, \bar{z}$ (4) $x+\frac{1}{2}, \bar{y}+\frac{1}{2}, \bar{z}+\frac{1}{2}$	$0kl$: $k+l=2n$
	(5) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ (6) $x+\frac{1}{2}, y, \bar{z}+\frac{1}{2}$ (7) $x, \bar{y}+\frac{1}{2}, z$ (8) $\bar{x}+\frac{1}{2}, y+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$	$hk0$: $h=2n$
		$h00$: $h=2n$
		$0k0$: $k=2n$
		$00l$: $l=2n$
		Special: as above, plus
4 c m	$x, \frac{1}{4}, z$ $\bar{x}+\frac{1}{2}, \frac{3}{4}, z+\frac{1}{2}$ $\bar{x}, \frac{3}{4}, \bar{z}$ $x+\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \bar{z}+\frac{1}{2}$	no extra conditions
4 b $\bar{1}$	$0, 0, \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}, 0, 0$ $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$	hkl: $h+l, k=2n$
4 a $\bar{1}$	$0, 0, 0$ $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ $0, \frac{1}{2}, 0$ $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	hkl: $h+l, k=2n$

Symmetry of special projections

Along[001] $p\,2\,g\,m$	Along[100] $c\,2\,m\,m$	Along[010] $p\,2\,g\,g$
$\mathbf{a}'=\frac{1}{2}\mathbf{a}$ $\mathbf{b}'=\mathbf{b}$	$\mathbf{a}'=\mathbf{b}$ $\mathbf{b}'=\mathbf{c}$	$\mathbf{a}'=\mathbf{c}$ $\mathbf{b}'=\mathbf{a}$
Origin at $0, 0, z$	Origin at $x, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$	Origin at $0, y, 0$

Maximal non-isomorphic subgroups

I	[2] $P2_12_12_1$	1;2;3;4
	[2] $P112_1/a(P2_1/c)$	1;2;5;6
	[2] $P12_1/m1(P2_1/m)$	1;3;5;7
	[2] $P2_1/n11(P2_1/c)$	1;4;5;8
	[2] $Pnm2_1(Pmn2_1)$	1;2;7;8
	[2] $Pn2_1a(Pna2_1)$	1;3;6;8
	[2] $P2_1ma(Pmc2_1)$	1;4;6;7

IIa none

IIb none

Maximal isomorphic subgroups of lowest index

IIc [3] *Pnma* ($\mathbf{a}'=3\mathbf{a}$); [3] *Pnma* ($\mathbf{b}'=3\mathbf{b}$); [3] *Pnma* ($\mathbf{c}'=3\mathbf{c}$)

Minimal non-isomorphic supergroups

I none

II [2] *Amma*(*Cmcm*); [2] *Bbmm*(*Cmcm*); [2] *Ccmb*(*Cmca*); [2] *Imma*; [2] *Pnmm* ($2\mathbf{a}'=\mathbf{a}$)(*Pmmn*); [2] *Pcma*($2\mathbf{b}'=\mathbf{b}$)(*Pbam*); [2] *Pbma*($2\mathbf{c}'=\mathbf{c}$)(*Pbcm*)

图 9.5.6 晶体学国际表对空间群 D_{2h}^{16}—*Pnma* 的描述：右页图表

左页包括的内容由上而下分别为：

1. 标题

第一行的内容从左到右依次是空间群的简略国际记号、Schöenflies 记号、点群的简略国际记号，晶系名称；第二行的内容依次是空间群的序号、完全的国际记号、Patterson 对称性。

有些空间群的标题有三行，这第三行的内容是原点的选择，或是坐标轴定向和晶胞的选择。

2. 晶胞投影图

低级晶系包含 4 幅图、中高级晶系用 2 幅图表达。在 4 幅图中，一般有 3 幅沿晶胞单位矢量 ***a***、***b***、***c*** 三个方向的投影，画出对称元素相对位置和取向，另一幅为一般等效点系位置的配置。左上图沿 ***c*** 轴投影，矢量 ***c*** 由纸面朝上，矢量 ***a*** 沿纸面向下，***b*** 向右。左下图是其正视图，即沿 ***a*** 轴投影，***b*** 向右，***c*** 向下。右上图是其侧视图，即沿 ***b*** 轴投影，***a*** 向下，***c*** 向左。右下图是对应于左上图沿 ***c*** 轴投影的一般等效点系位置图。在等效点系图中用○表示原子或分子中某一点的位置，⊙ 表示和○成镜像关系，当存在着平行于投影面的镜面时，重叠的两个位置用 ◐ 表示。

3. 原点的选择位置

适当选择原点，有利于晶体结构的测定和描述。选原点的习惯是：(a) 对 90 种中心对称的空间群，原点选在对称中心上；(b) 对 $P2_12_12_1$ 这类空间群，三个方向 2_1 轴并不相交，原点选在三对 2_1 轴的中心；(c) 对于非中心对称空间群，原点一般选在最高对称性点处，例如 C_{2v}^{11}-$Cmm2$ 空间群原点选在具有 $mm2$ 对称性的点上。

4. 不对称单位

不对称单位是空间中的一部分区域，由它出发经过该空间群的对称操作，恰好不多不少地填满整个空间。所以，不对称单位包含了描述晶体结构所需要的全部信息。由这定义可知，镜面必定是不对称单位的界面，2 次轴可作平分界面，也可用作棱边；其他旋转轴必定是不对称单位的棱边；对称中心则是它的顶点或是位于界面或棱边的中点。对低级晶系，不对称单位选成平行六面体，它的一个顶点处在晶胞的原点，然后标出三个轴上的边界。

5. 对称操作

这是标明这个空间群中各个对称元素在晶胞中的位置。

空间群表的右页包括的内容由上而下分别为：

1. 标题

空间群的序号和简略的国际记号。

2. 空间群的生成元

在图 9.5.6(b)中，列出空间群 D_{2h}^{16}-$Pnma$ 的生成元为：

(1)；$t(1,0,0)$；$t(0,1,0)$；$t(0,0,1)$；(2)；(3)；(5)

它们依次代表全同操作，沿 3 个单位矢量 ***a***，***b***，***c*** 的平移，以及第(2)，(3)，(5)号的对称操作(左页最后一行)。

3. 位置

这一栏在测定和描述晶体结构时是经常查阅的。由左到右分别给出：多重性、Wyckoff 记号(字母)、位置对称性、等效点系位置的坐标和反射条件等。多重性的排列由上到下依次减小，位置对称性依次增高。一般位置坐标的编号和左页中对称操作相对应。反射条件中给出各种

等效位置的 X 射线衍射中可能出现的条件。一般位置的反射条件叫一般条件，它适用于该空间群全部等效点系。对带心的点阵给出 hkl 的整体反射条件，对于素点阵不存在 hkl 类型的消光，就不列出了。其他反射类型表明它的滑移面和螺旋轴存在的情况。表中还给出某些特殊位置可能有附加的某些额外反射条件。

4. 特殊投影的对称性

每一空间群列出了沿三个对称方向的正交投影，包括投影方向、投影所得的平面群，投影晶胞的轴和原点等。

5. 最大不同构子群

第Ⅰ类：同平移子群。

第Ⅱa 类：同晶类子群，空间群和子群惯用晶胞一样。

第Ⅱb 类：同晶类子群，子群的惯用晶胞比原空间群的大。

6. 最低指数的最大同构子群

第Ⅱc 类：最低指数的同晶类子群与母群有相同的标准国际记号。

7. 最小不同构母群

第Ⅰ类：同平移母群。

第Ⅱ类：同晶类母群。

9.5.5 空间群的测定和应用

利用衍射数据中出现的系统消光规律，是测定空间群的主要依据。系统消光是指一个晶体的衍射 hkl 中，有一部分衍射其强度系统地、有规律地呈现零值，即其衍射强度为零。系统消光的出现是因为晶体结构中存在螺旋轴、滑移面和带心点阵型式等晶体结构的微观对称元素所引起。

利用晶体的衍射数据，即晶体衍射对称性和衍射强度，可获得晶体所属的晶系、晶胞参数、Laue 点群和系统消光。由系统消光可推出晶体点阵的带心类型和平移对称元素（螺旋轴及滑移面）。另外，衍射强度的统计规律，又可以帮助判断对称中心的有无（不是绝对可靠）。上述这些信息及有关化学知识用以测定晶体的空间群，有的唯一地定出（见表 9.5.3），有的则选出可能的二三个。

现将晶体的带心点阵型式和平移对称元素引起的系统消光，列于表 9.5.4 中。

根据晶体的 Laue 点群，结合系统消光规律，可得到晶体应归属于某一个中心对称的和一二个非中心对称的空间群。有的空间群，如 $P2_1/c$，$P2_12_12_1$ 可由系统消光唯一确定。但大多数给出几个可能的空间群。下面通过实例，由系统消光和对称元素的关系，推出晶体可能归属的空间群，列于表 9.5.5 中。

下面以三个实际晶体为例，根据空间群及化学知识，分析晶体中原子的排列，以及待测的原子坐标参数。

表 9.5.4　带心点阵型式和平移对称元素的系统消光

带心点阵	hkl 型衍射消光
A 面带心	$k+l$＝奇数
B 面带心	$h+l$＝奇数
C 面带心	$h+k$＝奇数
F 面心	h,k,l 不全为奇数或偶数
I 体心	$h+k+l$＝奇数

螺旋轴		
对称元素	衍射类型	系统消光
$2_1,4_2$ 或 6_3 沿着		
a	$h00$	h＝奇数
b	$0k0$	k＝奇数
c	$00l$	l＝奇数
$3_1,3_2,6_2$ 或 6_4 沿着		
c	$00l$	l 不为 3 的倍数
4_1 或 4_3 沿着		
a	$h00$	h 不为 4 的倍数
b	$0k0$	k 不为 4 的倍数
c	$00l$	l 不为 4 的倍数
6_1 或 6_5 沿着		
c	$00l$	l 不为 6 的倍数

滑移面		
对称元素	衍射类型	系统消光
a 滑移面垂直于		
b	$h0l$	h＝奇数
c	$hk0$	h＝奇数
b 滑移面垂直于		
a	$0kl$	k＝奇数
c	$hk0$	k＝奇数
c 滑移面垂直于		
a	$0kl$	l＝奇数
b	$h0l$	l＝奇数
n 滑移面垂直于		
a	$0kl$	$k+l$＝奇数
b	$h0l$	$h+l$＝奇数
c	$hk0$	$h+k$＝奇数
d 滑移面垂直于		
a	$0kl$	$k+l$ 不为 4 的倍数
b	$h0l$	$h+l$ 不为 4 的倍数
c	$hk0$	$h+k$ 不为 4 的倍数

表 9.5.5　按系统消光定空间群的实例

晶系	系统消光及推出的对称性	可能的空间群
单斜	(a)无系统消光	$P2,Pm,P2/m$
	hkl：$(h+k)$奇数消光→C 心 (b) $h0l$：h 奇数消光→不是新的 $h0l$：l 奇数消光→c 滑移面⊥b 轴 $0k0$：k 奇数消光→不是新的	$Cc,C2/c$
正交	hkl：无系统消光→P (a) $0kl$：l 奇数消光→c 滑移面⊥a 轴 $hk0$：$(h+k)$奇数消光→n 滑移面⊥c 轴 $h0l$：l 奇数消光→c 滑移面⊥b 轴	$Pccn$
	hkl：$(h+k)$奇数消光→C 心 $0kl$：k 奇数消光——不是新的 (b) $h0l$：h 奇数消光——不是新的 $h0l$：l 奇数消光→c 滑移面⊥b 轴 $hk0$：$(h+k)$奇数消光——不是新的	$Cmcm$ $C2cm$≡$Ama2$ $Cmc2_1$

续表

晶系	系统消光及推出的对称性	可能的空间群
四方	Laue 点群 $4/m$ (a) hkl：无系统消光→P $hk0$：$(h+k)$奇数消光→n 滑移面⊥c 轴 $00l$：l 奇数消光→4_2 轴∥c 轴	$P4_2/n$
	Laue 点群：$4/m$ (b) hkl：$(h+k+l)$奇数消光→I 心 $hk0$：$(h+k)$奇数消光——不是新的 $00l$：l 奇数消光——不是新的	$I4$ $I\bar{4}$ $I4/m$
	(c) Laue 点群：$4/mmm$ 系统消光同(b)	$I422$，$I4mm$ $I\bar{4}m2$($m\perp a,b$；2∥ab 面对角线) $I\bar{4}2m$(2 轴∥a,b；$m\perp ab$ 面对角线) $I4mm$
三方 (用六方晶胞)	Laue 点群：$\bar{3}$ (a) hkl：$(-h+k+l)\neq 3n$ 消光→R 心 $00l$：$l\neq 3n$ 消光——不是新的	$R3$ $R\bar{3}$
	Laue 点群：$\bar{3}m$ (b) 系统消光同(a)	$R32$、$R3m$、 $R\bar{3}m$
六方	Laue 点群：$6/m$ (a) hkl：无系统消光→P $00l$：l 奇数消光→6_3∥c 轴	$P6_3$，$P6_3/m$
	Laue 点群：$6mmm$ (b) 系统消光同(a)	$P6_322$
立方	Laue 点群：$m\bar{3}$ (a) hkl：$(h+k)$，$(k+l)$，$(l+h)$奇数消光→F 心 $0kl$：$(k+l)\neq 4n$ 消光→d 滑移面⊥a 轴	$Fd\bar{3}$
	Laue 点群：$m\bar{3}m$ (b) hkl：$(h+k)$，$(k+l)$，$(l+h)$奇数消光→F 心	$F432$、$F\bar{4}3m$ $Fm\bar{3}m$

实例一　六次甲基四胺

六次甲基四胺，$(CH_2)_6N_4$，是第一个通过 X 射线衍射法测定的有机分子化合物。它结晶成立方晶系晶体，晶胞中包含两个分子，晶体的 Laue 点群为 $m\bar{3}m$，系统消光规律为：

hkl：$(h+k+l)$为奇数者消光。

据此，晶体所属的空间群当为：

$I432$，$I\bar{4}3m$，$Im\bar{3}m$

$(CH_2)_6N_4$ 分子不存在 C_4 轴和对称中心，故唯一可接受的空间群为 $I\bar{4}3m$(No. 217)，其特殊位置列于表 9.5.6 中。

表 9.5.6 空间群 $I\bar{4}3m$ 的特殊位置

位置	点对称性	坐标$\left(0,0,0;\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)+$
24(*g*)	m	$x,x,z;\cdots$
24(*f*)	2	$x,\frac{1}{2},0;\cdots$
12(*e*)	mm	$x,0,0;\cdots$
12(*d*)	$\bar{4}$	$\frac{1}{4},\frac{1}{2},0;\cdots$
8(*c*)	$3m$	$x,x,x;\cdots$
6(*b*)	$\bar{4}2m$	$0,\frac{1}{2},\frac{1}{2};\cdots$
2(*a*)	$\bar{4}3m$	0,0,0

根据表 9.5.6 可为$(CH_2)_6N_4$分子和组成它的原子的坐标参数进行指认，如下所列：

位置指认	坐标参数	说　明
$(CH_2)_6N_4$ 在 2(*a*)	0,0,0	分子的对称性为 T_d
N(1)在 8(*c*)	x_N,x_N,x_N	N 原子坐在 C_3 轴和 3 个 σ_d 的交线
C(1)在 12(*e*)	$x_c,0,0$	C 原子坐在两个 σ_d 的交线
H(1)在 24(*g*)	x_H,x_H,z_H	H 原子处于一般位置

由表可见，包括 H 原子在内的整个结构，只有 4 个待测的坐标参数：x_N，x_C，x_H 和 z_H。图 9.5.7示出$(CH_2)_6N_4$ 的分子结构及其 $T_d(\bar{4}3m)$的对称性。由图可见，C 原子坐在大的立方体的面心位置，N 原子坐在小立方体的 4 个顶角(8 个顶角交替地选 4 个)。

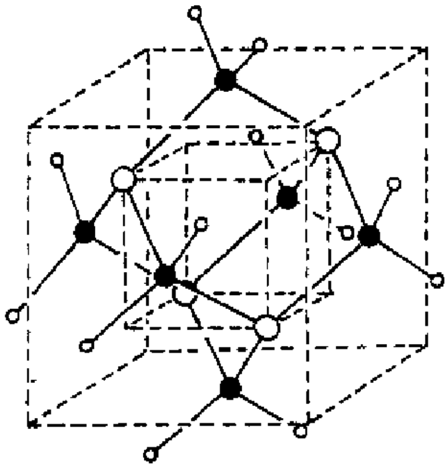


图 9.5.7 $(CH_2)_6N_4$ 分子的结构

实例二　明矾

明矾是一族通式为 $M^IM^{III}(XO_4)_2\cdot 12H_2O$ 的复盐，式中 $M^I=NH_4$，K，Rb，M^{III}=Al，Cr，Fe，Co，X=S，Se。钾明矾，$KAl(SO_4)_2\cdot 12H_2O$，结晶成立方晶系晶体，$a=1215.8$ pm，$Z=4$，Laue 点群为 $m\bar{3}$。它的系统消光为：

$0kl$：k 为奇数消光。按立方晶系对称性，一定还有：

$h0l$：l 为奇数消光，

$hk0$：h 为奇数消光。

由此可推得唯一的空间群为 $Pa\bar{3}$(No. 205)。该空间群的等效位置列于表 9.5.7 中。

表 9.5.7 $Pa\bar{3}$ 空间群的等效位置

位置	点对称性	坐标
24(*d*)	1	x,y,z；…
8(*c*)	3	x,x,x；…
4(*b*)	$\bar{3}$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$；…
4(*a*)	$\bar{3}$	0,0,0；…

对原子坐标位置的指认，可按下列步骤：

(1) 晶胞中有 4 个 K^+ 和 4 个 Al^{3+}，它们可分别指认在 4(*a*)和 4(*b*)。如果将这两个位置交换，结果只相当于改变原点位置。

(2) 由于 4(*a*)和 4(*b*)已占，8 个 S 原子必须指认在 8(*c*)位置，即 SO_4^{2-} 坐落在 C_3 轴上。

(3) 32 个硫酸根中的 O 原子可指认在 8(*c*)＋24(*d*)，这样就有两套独立的位置，其中一套坐在 C_3 轴上。SO_4^{2-} 中的 O 原子不可能全部都堆放在 C_3 轴上，即不能选 4×8(*c*)。

(4) 48 个 H_2O 分子中的 O 原子，可指认在 2×24(*d*)，而相应的 96 个 H 原子则应处在 4×24(*d*)位置。

(5) 当每个 K^+ 或 Al^{3+} 被 1 个 H_2O 配位，$Pa\bar{3}$ 空间群的 $\bar{3}$ 对称操作将会产生一个八面体配位围绕着正离子。所以钾明矾的晶体结构可理解为由八面体的$[K(H_2O)_6]^+$、$[Al(H_2O)_6]^{3+}$和四面体的 SO_4^{2-} 进行堆积。规整的八面体和四面体的点群分别为 $m\bar{3}m$ 和 $\bar{4}3m$，可按此选择点对称性合适的位置。

(6) 若忽略 H 原子，根据表 9.5.7 可将原子位置指认，如下表所示。

位置指认	坐标参数
K(1)在 4(*a*)	无
Al(1)在 4(*b*)	无
S(1)在 8(*c*)	x_S
O(1)在 8(*c*)	x_{01}
O(2)在 24(*d*)	x_{02},y_{02},z_{02}
O(1*w*)在 24(*d*)	x_{01w},y_{01w},z_{01w}
O(2*w*)在 24(*d*)	x_{02w},y_{02w},z_{02w}

由此可见，共有 11 个原子坐标参数有待测定。如果包括 H 原子，则要增加 4×3＝12 个坐标参数。

实例三 碱式醋酸铍

碱式醋酸铍 $3Be(CH_3COO)_2 \cdot BeO$ 的物理性质显示它具有分子晶体特征，而不像盐。它属于立方晶系，$a=1574$ pm，晶胞中包含 8 个化学式量。晶体的 Laue 点群为 $m\bar{3}$，系统消光为：

hkl：h,k,l 不是全奇或全偶者消光

$0kl$：$k+l\neq 4n$ 消光

由此推出晶体的空间群为 $Fd\bar{3}$(No. 203)。该空间群等效点的对称性和坐标位置列于表 9.5.8 中。

表 9.5.8　$Fd\bar{3}$ 空间群的等效位置

位置	点对称性	坐标$\left(0,0,0;0,\frac{1}{2},\frac{1}{2};\frac{1}{2},0,\frac{1}{2};\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)+$
96(g)	1	$x,y,z;\cdots\cdots$
48(f)	2	$x,0,0;\cdots\cdots$
32(e)	3	$x,x,x;\cdots$
16(d)	$\bar{3}$	5/8,5/8,5/8;……
16(c)	$\bar{3}$	1/8,1/8,1/8;……
8(b)	23	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2};\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4}$
8(a)	23	$0,0,0;\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}$

分子对称性的推断和原子坐标位置的指认，可按下列步骤进行：

(1) 由于每个化学式单元必须适应位置点对称性 23(这是点群 $\bar{4}3m$ 的子群)，4 个 Be 原子是等同的。化学式宜写为 $Be_4O(CH_3COO)_6$。

(2) "碱性"O(1)原子处于 8(a)，Be(1)处在 32(e)，使中心 O 原子被 Be_4 按四面体配位包围。Be 原子不选 16(c)+16(d)的另一原因是 Be 的配位环境是四面体，它应具有"3"的对称性，而不是"$\bar{3}$"。

(3) 醋酸根上的 O 原子是等同的，它们和 Be 螯合。羧基上的 C(1)原子和甲基上的 C(2)原子都应处在同一 C_2 轴上。

(4) H 原子占据一般位置，占有率为$\frac{1}{2}$。所以甲基的 H 原子绕处于 C_2 轴上的 C—C 键有两种等同取向，每个位置为半个 H 原子。

$Be_4O(CH_3COO)_6$ 分子及其组成原子的坐标指认情况列于下表。

位置指认	坐标参数	说明
$Be_4O(CH_3COO)_6$ 在 8(a)	无	分子的对称性为 T-23
O(1)在 8(a)	无	碱性 O 原子处在 Be 原子四面体内
Be(1)在 32(e)	x_{Be}	Be 原子处在 C_3 轴
O(2)在 96(g)	x_{O2},y_{O2},z_{O2}	羧基 O 原子处在一般位置
C(1)在 48(f)	x_{c1}	羧基 C 原子处在 C_2 轴上
C(2)在 48(f)	x_{c2}	甲基 C 原子处在同一 C_2 轴上
$\frac{1}{2}$H(1)在 96(g)	x_{H1},y_{H1},z_{H1}	甲基 H 原子位置占有率为$\frac{1}{2}$，甲基绕 C—C 键有二重取向无序
$\frac{1}{2}$H(2)在 96(g)	x_{H2},y_{H2},z_{H2}	
$\frac{1}{2}$H(3)在 96(g)	x_{H3},y_{H3},z_{H3}	

$Be_4O(CH_3COO)_6$ 分子的结构示于图 9.5.8 中。

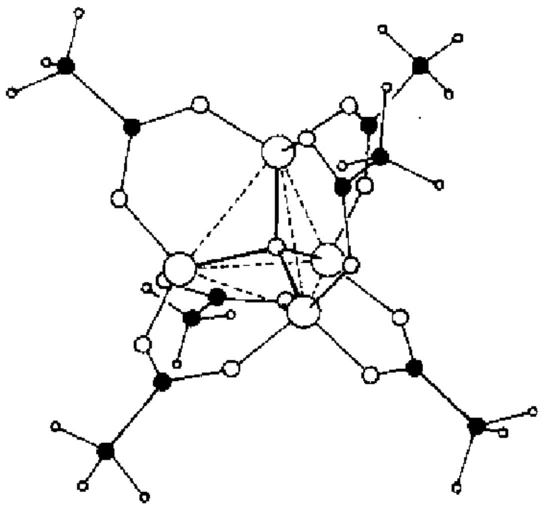


图 9.5.8 $Be_4O(CH_3COO)_6$ 分子的结构

(大白球代表 Be，中白球代表 O 原子，小白球代表 H 原子，黑球代表 C 原子)

9.5.6 晶体所属空间群的分布

现在，每年报导晶体结构的数目达一万多个。这些晶体结构的数据主要储存在下列三个数据库中：剑桥晶体结构数据库(CCSD，其中包括有机化合物、有机金属化合物和含有机配体的金属络合物)、无机晶体结构数据库(ICSD，其中包括无机化合物)和金属数据文件(MDF，其中包括金属和合金)。

对这三个数据库进行统计研究，发现晶体所属晶系和空间群的分布情况如下：

(1) 无机化合物较平均地分布在 7 个晶系，分布最多的晶系依次为正交、单斜和立方，这三个晶系中的分布数目共占总数的 60%。

(2) 有机化合物集中分布在低级晶系，分布最多的晶系依次为单斜、正交和三斜，这三个晶系中的分布数目共占总数的 95%。

(3) 在全部化合物中，中心对称的空间群约占 75%～80%；有机结构中不含反轴的空间群约占非中心对称空间群的 80%。

(4) 在 1992 年对 86000 个化合物进行统计说明，无机化合物约有 57%出现在常见的 18 个全部为中心对称的空间群中，而有机化合物有 93%出现在 18 个常见空间群中，其中 8 个没有对称中心，它们包括 5 个可能只由一种纯的对映体分子组成的空间群。无机晶体和有机晶体分布最多的前 18 个空间群中有 8 个是相同的。表 9.5.9 列出无机晶体和有机晶体在最常见的 18 个空间群中的分布情况。

(5) 最常见的三个空间群为 $P2_1/c$，$P\bar{1}$，和 $C2/c$，其中 $P2_1/c$ 空间群对有机晶体占统治地位。

(6) 在测定结构时，最容易定错的空间群为 Cc(正确的可能是 $C2/c$，$Fdd2$ 或 $R\bar{3}c$)，$P1$(正确的为 $P\bar{1}$)，$Pna2_1$(正确的为 $Pnma$)和 Pc(正确的为 $P2_1/c$)。

表 9.5.9 无机晶体和有机晶体在最常见的 18 个空间群中的分布情况(黑体表示中心对称的空间群)

名次	无机晶体 空间群	%	有机晶体 空间群	%
1	**Pnma**	8.25	**$P2_1/c$**	36.57
2	**$P2_1/c$**	8.15	**$P\bar{1}$**	16.92
3	**$Fm\bar{3}m$**	4.42	$P2_12_12_1$	11.00
4	**$P\bar{1}$**	4.35	**C2/c**	6.95
5	**C2/c**	3.82	$P2_1$	6.35
6	**$P6_3/mmc$**	3.61	**Pbca**	4.24
7	**C2/m**	3.40	$Pna2_1$	1.63
8	**I4/mmm**	3.39	**Pnma**	1.57
9	**$Fd\bar{3}m$**	3.03	P1	1.23
10	**$R\bar{3}m$**	2.47	**Pbcn**	1.01
11	**Cmcm**	1.95	Cc	0.97
12	**$P\bar{3}m1$**	1.69	C2	0.90
13	**$Pm\bar{3}m$**	1.46	$Pca2_1$	0.75
14	**$R\bar{3}$**	1.44	**$P2_1/m$**	0.64
15	**P6/mmm**	1.44	$P2_12_12$	0.53
16	**Pbca**	1.34	**C2/m**	0.49
17	**$P2_1/m$**	1.33	**P2/c**	0.49
18	**$R\bar{3}c$**	1.10	**$R\bar{3}$**	0.46

参看:Baur W H, and Kassner D. *Acta Crystallogr.* (1992) **B 48**, 356~369

9.6 晶体结构测定

本节简单地介绍利用单晶体的 X 射线衍射方法测定晶体结构的概况,以及一些需要注意的细节,使更有成效地利用这个方法解决化学中的问题。

9.6.1 单晶体样品

虽然现在 X 射线衍射(XRD)技术和测定结构的硬件和软件等都已得到很大的发展,但一定牢记要有合乎要求的、质量高的单晶体作为测定结构的样品。晶体样品的质量越高,所测得结果的质量越好,而解结构和精修结构所需的时间越少。

晶体样品的大小尺寸和形状要合适。晶体尺寸的上限是要使任意一个方向整粒晶体都完全在 X 射线束的照射之中,一般直径大约 0.1~0.4 mm。晶体太大,有些方向超出 X 射线束,还会产生太大的吸收,影响收集到的衍射强度数据的质量。晶体太小,衍射能力太弱,观察到的衍射点数目少,也影响结果的准确性。晶体的大小依赖于晶体由什么原子组成、衍射仪探测器的灵敏度、X 射线强度等条件。轻原子衍射能力弱、对 X 射线吸收系数小,晶体可稍大些;含重原子晶体则宜选择较小一些。面探测器所用的晶体可比四圆衍射仪点探测器小一些,而 IP (Imaging Plate,成像板)和 CCD(Charge-Coupled Device,电荷耦合器件)探测器灵敏度更高,对有机晶体小到 0.02 mm 也可收集到合用的数据。

若晶体小增加 X 射线强度也是解决问题的一种途径,一般 Cu 靶 X 射线管比 Mo 靶较强,而且当晶胞边长>3 nm 时,波长较长的 CuK_α 可使衍射点分离开。但 CuK_α穿透力弱、吸收较

强，衍射点数目少，是个不利因素，一般仍用 MoK_α 较多。旋转靶 X 射线发生器所得强度要比封闭管强，对衍射能力较弱的晶体以旋转靶较好。由于 CCD 探测器灵敏度高，常用封闭管。同步辐射的 X 射线很强，但只在大型实验室有这种设备，不可能普遍使用。

晶体的形状也应注意，理想的形状是接近球形，可选外形规整、各方向尺寸相近的晶体。选择晶体时要注意表面光洁、不附小晶体、没有缺损、连生、裂缝和双晶等。所选晶体宜在偏光显微镜下观察消光现象。单晶有明显消光、多重消光常因双晶引起，双晶的存在一般不能可靠地测出晶胞的大小。

选出大小形状合适的晶体后，将晶体粘在玻璃丝顶端，晶体最长方向大致和玻璃丝平行。如果晶体容易风化、潮解和空气发生化学反应，则宜密封在薄壁毛细管中。粘好的晶体应按要求装在测角头上，并调节定向使晶体处于 X 射线束的中心。

9.6.2 衍射数据的收集和还原

1. 衍射效应

晶体在 X 射线照射下产生衍射效应。衍射方向决定于晶体内部结构周期的重复方式，即晶胞的大小形状和晶体与入射 X 射线的相对方位。衍射 hkl 产生的条件，即衍射线相对于入射 X 射线所形成的衍射角 θ_{hkl}，由 Bragg 方程决定：

$$2d_{hkl}\sin\theta_{hkl}=\lambda \qquad (9.6.1)$$

式中 d_{hkl} 是 hkl 组衍射面中相邻两个衍射面间的距离，θ_{hkl} 是 hkl 衍射出现的衍射角，λ 是入射 X 射线的波长。衍射 hkl 的强度除了和入射 X 射线的强度、所用晶体样品的大小等因素成正比以外，还和晶胞中原子的种类、数目以及分布位置有关。

2. 衍射数据收集

收集单晶体衍射数据的仪器，现在最常用的是单晶衍射仪，主要品种是逐点记录衍射强度的四圆衍射仪，和一批一批地记录衍射强度的 IP 面探测器和 CCD 面探测器，后者是较新发展，性能较好的单晶衍射仪。

收集衍射数据的内容包括两部分：一是衍射方向，测定衍射出现的 θ 角，利用波长 λ 数据按(9.6.1)式可以算出 d 值，根据一批 d 的数值，经过指标化即可定出晶胞参数，根据晶胞参数和 λ 值，又可算得晶体中全部衍射 hkl 出现的衍射角 θ_{hkl}，二是各衍射点的衍射强度，可根据对称性测定各独立区域的全部衍射点。虽然新的衍射仪对这两部分内容都有自动进行的功能，但操作者仍需仔细了解测定过程，以及审视软件所作的判断是否正确。

用四圆衍射仪收集衍射数据，首先要测定出大约 20 多个衍射的衍射角，用以推求晶胞参数。所以这种衍射仪收衍射数据的第一步是定出晶胞参数，根据这参数计算各个衍射的衍射角，根据角度数值逐点地调节方位测定衍射强度。如果晶胞选错了，这套数据也就没有用了。如果选择了带心的正当晶胞，将会由系统消光使许多衍射点的强度为零，可不必测定而节省时间。

用面探测器衍射仪收集衍射数据，不必事先知道晶胞参数，它和照相底片相似，能在二维平面同时给出数目较多的衍射点，容易得到整个反射球内衍射强度的信息，因而更可信地选择合理正当的晶胞，以及进一步根据系统消光测定空间群。这种先收集衍射强度，然后进行指标化、定晶胞参数和空间群，所得结果可靠性更大。

根据 Friedel 定律，衍射 hkl 和 $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ 的强度相等(对于非中心对称的空间群的晶体，计及反

常散射效应时，不符合 Friedel 定律。但由于非中心对称晶体大约只占 10%～30%，而轻原子的反常散射较弱，在不涉及绝对构型的测定时，仍可按 Friedel 定律处理)。可见三斜晶系一般只要收集 1/2 衍射数据。以 b 轴为单轴的单斜晶系，劳埃群为 $2/m$，只要收集 1/4 的独立区的衍射数据，因为 $hkl,h\bar{k}l,\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ 和 $\bar{h}k\bar{l}$ 的衍射强度相等。正交晶系 Laue 群为 mmm，衍射 hkl，$\bar{h}kl,h\bar{k}l,hk\bar{l},\bar{h}\bar{k}\bar{l},h\bar{k}\bar{l},\bar{h}k\bar{l}$ 和 $\bar{h}\bar{k}l$ 的强度相等，只要收集 1/8 的数据。收集衍射强度数据时，θ 值有一定范围，而且只要反射球中独立区域部分。对于面探测器衍射仪可以根据收集到的衍射，按对称性要求进行平均，减少偶然误差的影响，数据质量较好。

晶体的衍射强度随着 $\sin\theta/\lambda$ 的增加而减弱，在高 θ 值范围，强度太弱观察不到强度的衍射点在迅速增加，这会降低所得结果的精确度，为了克服这个不利条件，将晶体放在低温条件下进行实验、采用强的 X 射线源和提高探测器的灵敏度等实验条件来改进。

3. *强度数据还原*

衍射强度测定后，要把收集到对每个衍射的强度和背景等数据转化为附有标准偏差的净强度 I_{hkl}，然后作 Lorentz 因子(L)和偏极化因子(P)等的标准校正。偏极化因子是由于 X 射线在衍射过程中产生的部分偏极化；Lorentz 因子是由于倒易点阵点通过反射球面所需的时间不是一个常数，而和衍射点(即倒易点阵点)在倒易空间中的位置和方向有关。经过校正后的强度，是个相对数值，它和入射 X 射线强度、探测器灵敏度、强度的标度、晶体的大小等等实验条件有关。可以利用 Wilson 统计法求出比例常数 K，将校正后的强度和结构振幅的平方 $|F_{hkl}|^2$ 相连系，成为具有特定物理意义的数值，这个过程称为还原：

$$|F_{hkl}| = (KI_{hkl}/LP)^{1/2} \tag{9.6.2}$$

入射 X 射线和晶体衍射线通过晶体时要受到晶体样品的吸收而减弱，吸收的数值随不同的 θ 值而异。晶体样品在 X 射线照射下，会缓慢地发生分解，使衍射强度逐渐减弱。晶体中原子的热运动也影响到衍射强度。这些因素软件程序都有详细的校正方法，安排在测定结构的不同阶段予以校正。

9.6.3 解出和精修晶体结构

1. *定空间群*

收集衍射数据并加以修正、还原后，可按 9.5.5 节所述方法定出晶体所属的空间群。

在实际操作中，从系统消光得到所研究的晶体可能为某几个空间群后，常先选中心对称的空间群进行下一步解结构工作，若出现不合理的结构现象，再以低对称的空间群替代。空间群的确定可借助于晶体物理性质，如果晶体出现倍频效应，一定是属于非中心对称的空间群，可参看图 9.3.4。

有时空间群的最后确定要在解出结构并进行精修以后。

2. *解结构*

在得到 $|F_{hkl}|$ 数据及晶体的空间群后，即可着手解晶体的结构，解结构的核心问题是定出各个衍射 hkl 的相角 α_{hkl}，$|F_{hkl}|$ 和 α_{hkl} 是结构因子 F_{hkl} 的两部分内容：

$$F_{hkl} = |F_{hkl}|\exp[\mathrm{i}\alpha_{hkl}] \tag{9.6.3}$$

有了结构因子即可计算晶胞中各个坐标(x,y,z)点上的电子密度函数 $\rho(xyz)$：

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V}\sum_h\sum_k\sum_l|F_{hkl}|\cos[2\pi(hx+ky+lz)-\alpha_{hkl}] \tag{9.6.4}$$

式中 V 是晶胞的体积。$\rho(xyz)$ 中数值高的各个峰值出现的位置正是原子在晶胞中的位置，解出原子在晶胞中分布的结构。

怎样才能获得相角的数值?现在最常用的是下面两种方法：

a、Patterson 函数法

Patterson 函数的数学形式为：

$$P(uvw)=\frac{1}{V}\sum_{h}\sum_{k}\sum_{l}|F_{hkl}|^{2}\exp[-i2\pi(hu+kv+lw)] \tag{9.6.5}$$

由此式可见，只要用结构振幅的平方 $|F_{hkl}|^2$ 就可以计算 $P(uvw)$，而不要相角。$P(uvw)$的意义是指晶胞中(x,y,z)处的电子密度 $\rho(xyz)$和$(x+u,y+v,z+w)$处的电子密度 $\rho(x+u,y+v,z+w)$乘积的加和值。$P(uvw)$中峰的位置和晶胞中原子间矢量相对应，峰的高度正比于这两个原子各自所含电子数目的乘积。这一方法适合于含有重原子的晶体，因为重原子数目少，原子间矢量峰高，配合晶体所属空间群的等效点系，容易从 $P(uvw)$中定出重原子的坐标位置。

利用重原子坐标位置作为结构的初始模型，计算近似的结构因子 F_{hkl}，从中得到各个衍射 hkl 的计算的相角 $\alpha_{c,hkl}$，以 α_c相角和实验测得的$|F_{hkl}|$计算 $\rho(xyz)$，从中可得更多的结构信息，找出一些轻原子的坐标位置和较准确的重原子位置，以此作模型，再计算相角和新一轮的 $\rho(xyz)$，逐渐逼近，补全和找准全部原子的坐标位置，定出晶体结构。这种由初始模型通过一次又一次地计算电子密度函数逐渐逼近的方法称为电子密度函数法。

b. 直接法

直接法是指从结构振幅$|F_{hkl}|$数据中包含的信息，利用数学统计方法推引出一部分结构振幅数值大的相角，利用这部分衍射的相角和结构振幅计算 $\rho(xyz)$，得到初始结构模型，再通过电子密度函数法逐渐逼近，定出晶胞全部原子的坐标位置，解结构阶段就算完成。

用直接法测定相角时，归一结构因子(normalized structure factor，E_{hkl})比 F_{hkl}更常应用，它的定义为：

$$E_{hkl}=F_{hkl}\Big/\Big(\varepsilon_{hkl}\sum_{j}f_{j}^{2}\Big)^{\frac{1}{2}} \tag{9.6.6}$$

式中，ε_{hkl} 是整数，通常为 1。现将 3 个低级晶系的 ε 值列于表 9.6.1 中。

表 9.6.1　三个低级晶系各类衍射的 ε 值

晶系	点群	hkl	$0kl$	$h0l$	$hk0$	$h00$	$0k0$	$00l$
三斜	1	1	1	1	1	1	1	1
	$\bar{1}$	1	1	1	1	1	1	1
单斜	2*	1	1	1	1	1	2	1
	m*	1	1	2	1	2	1	2
	$2/m$*	1	1	2	1	2	2	2
正交	222	1	1	1	1	2	2	2
	$mm2$**	1	2	2	1	2	2	4
	mmm	1	2	2	2	4	4	4

* 以 b 为单轴；** 以 c 为单轴。

利用 E_{hkl}代替 F_{hkl}，使采用直接法推导某些衍射的相角比较方便。在实际晶体结构中，原子

散射因子 f 是 $\sin\theta/\lambda$ 的函数，因为原子热运动等因素，f 随着 $\sin\theta/\lambda$ 增大而减小。而 E_{hkl} 已经用 $(\varepsilon_{hkl}\sum_j f_j^2)^{\frac{1}{2}}$ 除，减少了这种影响，相当于一种点原子模型，因而更直接地反映原子在晶胞中分布的结构因素，使问题简化。图9.6.1示出正常的原子与理论的点原子的原子散射因子(f)随 $\sin\theta/\lambda$ 变化的情况。

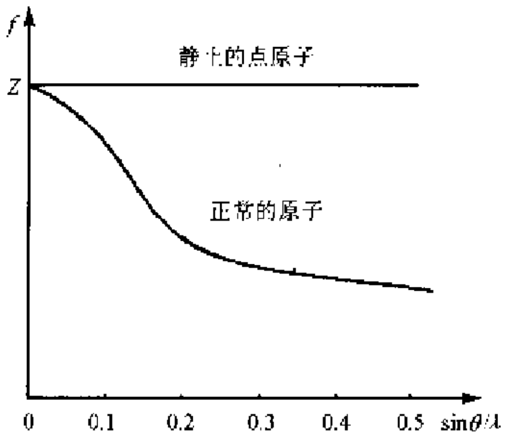


图9.6.1 f-$\sin\theta/\lambda$ 曲线

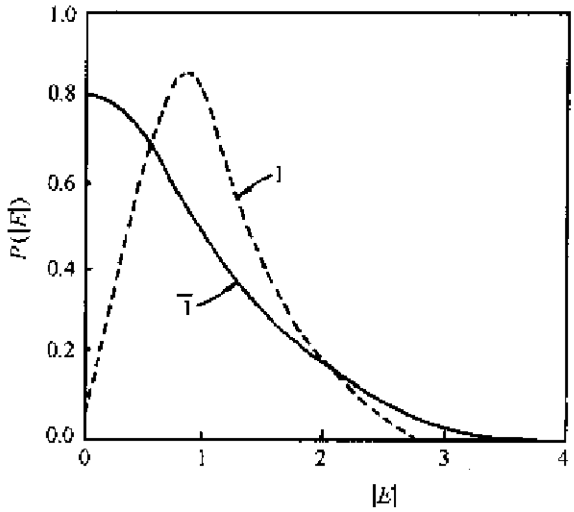


图9.6.2 归一结构因子的绝对值 $|E|$ 的分布几率图
(实线表示中心对称的晶体，虚线代表非中心对称的晶体)

虽然前面说到 X 射线衍射实验一般只能获得结构振幅的数值而失去相角，但是衍射强度分布的统计规律却能反映出晶体是否有对称中心对称性的信息。这一信息在结构测定的初始阶段是十分重要的。

用归一结构因子 E 的绝对值 $|E|$ 的几率 $P(|E|)$ 对 $|E|$ 作图，统计规律的分布显示出中心对称和非中心对称的差异，如图9.6.2所示。由此图看出非中心对称晶体的强度分布范围通常比中心对称的晶体狭窄，即中心对称的晶体比非中心对称的晶体具有较多数目的弱衍射点。

表9.6.2列出归一结构因子 E 的若干种平均值在中心对称晶体和非中心对称晶体的数值，以及 E 的数值分布的统计规律。

表9.6.2 归一结构因子 E 值的理论的统计规律

(a)	平均值	非中心对称	中心对称	超中心对称*
	$\langle E\rangle$	$0.886\left(=\sqrt{\frac{\pi}{4}}\right)$	$0.798\left(=\sqrt{\frac{2}{\pi}}\right)$	0.718
	$\langle E^2\rangle$	1.000	1.000	1.000
	$\langle E^2-1\rangle$	0.736	0.968	1.145
	$\langle (E^2-1)^2\rangle$	1.0	2.0	
(b)	E 值大于某一数值的百分数			
	E 值大于的数值	非中心对称	中心对称	超中心对称*
	0.20	96	84	73
	1.00	36.8	31.7	23
	2.00	1.8	4.6	6.2
	3.00	0.01	0.3	1.0

* 超中心对称是指具有中心对称的分子处在中心对称的空间群的一般位置上。

用直接法解结构主要依据从几率函数推得的相角关系式，对中心对称的空间群可表示为：

$$S_{hkl} \approx \sum_{h'k'l'} S_{h'k'l'} S_{h-h',k-k',l-l'} \tag{9.6.7}$$

式中 S_{hkl} 为衍射 hkl 的结构因子 E_{hkl} 的正负号，"≈"表示很可能等于。对于衍射强度越大的 hkl，这种几率的可靠性也越大。

现在已有一些行之有效的晶体学软件用以解出相角，其中最常用的是 MULTAN 和 SHELX-S，已有大量的晶体结构依靠这些程序成功地测定出来。

直接法是当前测定晶体结构的主要方法，现在每一台单晶衍射仪都配备有直接法解结构的软件。实践证明，成功地解出结构的几率很高。

不论用什么方法解结时，都离不开用结构化学知识去选择初始结构的模型。分子的几何构型、金属离子的配位型式、分子间作用力的性质及分子间原子的接触距离等等，都是解结构时要用到的知识，也是判断所得结构是否正确的重要标准。另外，一定要重视在电子密度图中尚未得到解释的峰，它可能是对所提化学模型的修正和补充。

3. 结构的精修

解结构和精修结构的界限并不明确，若以测定出晶胞中全部非氢原子的坐标位置作为解结构阶段，则精修结构的内容包括：

a. 精确修正全部非氢原子的坐标参数。

b. 全部氢原子位置：氢原子散射 X 射线能力很弱，往往不能从电子密度图上测得，而是按键长、键角要求通过计算指定氢原子的位置。精修时可通过差值电子密度图将它找全、定准。

c. 晶体中原子的热运动：由于晶体中分子内各原子的成键型式不同、周围环境不同，原子的热运动不仅随不同等效点系的原子而异，而且每一个原子还随不同的方向而不同。非氢原子通常在解结构阶段用各向同性温度因子（一个修正参数），精修时改为各向异性温度因子（6个修正参数）进行。氢原子因其影响很小，仍保留各向同性温度因子。

d. 无序结构及溶剂分子：电子密度图上没有得到解释的峰，常常是由于某些原子无序排放以及结构中存在溶剂分子等引起。精修时根据该位置和周围原子的距离放置合适的原子，并将其占有率也作为一个修正参数进行精修。

e. 审核实验所得衍射强度数据中的问题：例如个别低角度偏差大（即强度太低）是否存在初级消光现象；数据有无系统的或偶然的误差；吸收校正是否合适等等。

精修时，各个原子除3个坐标位置参数外，氢原子用各向同性温度因子、非氢原子用各向异性温度因子、无序原子加入占有率作修正参数。用 Fourier 合成按最小二乘方法的软件编制程序进行，使偏差因子 R 趋于最小，一般 R 要求 $\leqslant 0.05$。

$$R = \sum \big||F_o| - |F_c|\big| / \sum |F_o| \tag{9.6.8}$$

在每次精修时，都要审查最后一轮的 R 值以及结构模型的合理性，以决定进一步修正是否需要增减原子、调整占有率或改换原子的连接方式。直到精修的最后几轮 R 值不变、结构合理为止。

常用的精修程序有 SHELX-L，CRYSTALS 及 XTAL 等。

9.6.4 无序结构和绝对构型的测定

1. 无序结构

在上一节中介绍了每个空间群中的不对称单位，它是晶胞中没有对称性联系的原子占据的一部分区域，它包含了晶体结构的全部信息，由它出发经该空间群的全部对称操作，即可准确地得到整个晶体的结构。但是在实际的结构中，经常遇到一种晶体的不对称单位有着不止一种原子排列模型，将这几种不同的不对称单位无序地组合在一起，所得的统计结构，才是该晶体的真正结构。晶体的这种结构称为无序结构。晶体中的无序结构可分成下列三类：

a. 静态无序

在无机化学中经常出现同晶置换现象，不同的原子无序地、统计地占据同一等效点系的位置，形成统计原子。例如，硅酸盐中的 Si 原子被 Al 置换形成硅铝酸盐。硅铝酸盐中的硅铝氧骨干外的金属离子，如 Na^+，K^+，Mg^{2+}，Ca^{2+}，Fe^{2+} 等常常互相置换形成复杂多样的硅酸盐矿物。

在分子晶体中，分子中的部分原子采取不同的构象，这些原子以两种或多种排列模型占据不同的位置，形成无序排列。完全无序的排列，常常提高晶体的对称性，例如增加了对称中心或镜面，因而改变晶体所属的空间群。

无序现象可在测定结构过程中观察。例如，在差值电子密度图上观察到正值峰和负值峰，表明正值峰位置应有原子，负值峰位置原子占有率过高，可引进占有率参数，进行精修。

如果无序是在中心对称的空间群中观察到，这个空间群并不确定，需要用去掉对称中心的非中心对称的空间群进行精修检验，如果这时仍出现无序，则中心对称的空间群就需要重新加以研究。

b. 动态无序

动态无序是晶体中的分子、离子或分子中的某个基团进行转动或振动形成。例如球形 C_{60} 分子在常温下不停地转动，因而不能测定出原子的坐标位置。又如，β-F_2和 γ-O_2同构，都结晶成立方晶系空间群为 $Pm\bar{3}n$ 的晶体。晶胞中包含8个分子，分属两种类型：Ⅰ型分子的中心处在 $0,0,0;\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$位置，点对称性为 $m\bar{3}$；Ⅱ型分子中心在$\pm\left(\frac{1}{4},\frac{1}{2},0;\frac{1}{2},0,\frac{1}{4};0,\frac{1}{4},\frac{1}{2}\right)$位置，点对称性为$\bar{4}2m$。Ⅰ型分子高度转动无序，每个分子呈现球形；Ⅱ型分子的电子密度分布呈扁椭球体、长轴和短轴的比值约为2。有机分子中的芳香环或叔丁基等基团容易出现转动，使有关原子的热参数增大，而且不能确定该基团中原子的准确位置。这些都给测定晶体结构造成困难。遇到这种情况最好的解决办法是在低温下收集衍射数据。

c. 空缺无序

在含有溶剂分子的晶体中，如果溶剂分子不是作为金属离子的配位体，而是作为主体分子骨架孔穴的客体分子，这时客体分子和主体骨架间的结合力较弱。主体骨架孔穴经常只有一部分被客体分子占据，而且客体溶剂分子可在孔穴中转动和振动，位置并不确定。溶剂分子兼具静态无序和动态无序。对这种情况，客体分子在晶体中的含量和准确位置都难以测定，最好用其他方法测定含量，并在低温下进行衍射实验。

2. 绝对构型的测定

一种手性分子纯的对映体，例如纯的左手形的分子，总是倾向于结晶成非中心对称的空间群的晶体。而外消旋体则结晶成中心对称的空间群的晶体。利用晶体对 X 射线的反常散射效

应，可测出纯对映体晶体中的手性分子的绝对构型。

对非中心对称的晶体，由于原子反常散射效应，使衍射强度并不严格遵循 Friedel 定律，即 F_{hkl}和 $F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$不完全一样，根据这种差异，就可以求得分子的绝对构型。

方法之一是选择若干 Friedel 对，用两种绝对构型的结构模型：一种原子的坐标为(x_i, y_i, z_i)，另一种为$(-x_i, -y_i, -z_i)$，计算这一对衍射的 F 值，并和收集到的这一对衍射实验测定值进行对比，从中确定分子的绝对构型。

另一种方法是根据面探测器衍射仪收集到的整个反射球中衍射的数据，在非中心对称的空间群中引进一个"绝对结构参数"x，作为一个"反演双晶"(即另一种手性晶体)。$1-x$ 和 x 分别代表晶体样品中原子坐标为(x_i, y_i, z_i)和$(-x_i, -y_i, -z_i)$两种结构的晶体所占的分数。这样，相应结构因子的方程为：

$$|F(h,k,l,x)|^2=(1-x)|F(h,k,l)|^2+x|F(-h,-k,-l)|^2 \qquad (9.6.9)$$

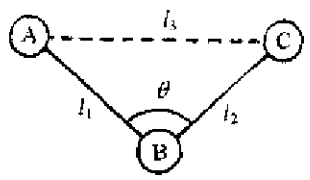
按此方法编制修正程序，进行最小二乘方精修。目前 SHELX-L 软件可用于绝对构型的测定。

9.6.5 结构表达和结果讨论

经过精修结构获得精确的原子坐标参数和热参数后，可利用软件进行下列工作：a. 计算键长、键角、扭角、分子间原子的接触距离等数据，并和已有的相关数据进行比较、讨论。b. 计算分子中有关原子的共面性、平面方程。c. 按照组成晶体的分子或原子团中每个原子的坐标参数和热参数，画出表达原子振动椭球大小和形状的分子构型图，它不仅可以了解分子的静态构型，还可了解该分子在晶体中振动的动态图像。d. 可按要求画出晶胞中原子排列、分子间相互连接情况、分子的堆积、晶体中部分原子组成的骨架、金属原子和周围配位体形成的配位状态等等的图形，以便更好地将结构和性能联系起来讨论。

键长、键角和扭角的计算方法如下：设晶体的晶胞参数为 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$。晶胞中原子 A、B、C、D 的坐标参数分别为$(x_1, y_1, z_1)$；$(x_2, y_2, z_2)$；$(x_3, y_3, z_3)$；$(x_4, y_4, z_4)$。A 和 B 原子间坐标参数差值为：

$$\Delta x=x_2-x_1, \Delta y=y_2-y_1, \Delta z=x_2-x_1$$



A—B 键长 l_1为：

$$l_1=(a\Delta x)^2+(b\Delta y)^2+(c\Delta z)^2+2ab\cos\gamma\Delta x\Delta y +2ac\cos\beta\Delta x\Delta z+2bc\cos\alpha\Delta y\Delta z \qquad (9.6.10)$$

A—B—C 键角 θ 为：(参见右图)

$$\theta=\cos^{-1}[(l_1^2+l_2^2-l_3^2)/2l_1l_2] \qquad (9.6.11)$$

A—B—C—D 扭角 τ 的定义按图9.6.3的规定。由4个原子 A—B—C—D 连接的链，如图9.6.3(a)，其中键角 A—B—C 和 B—C—D 均不等于180°时，扭角 τ 为：由平行 B→C 方向观看时，A—B 和 C—D 在垂直于 B—C 的平面的投影的夹角，按由 A—B 顺时针方向转动使和 C—D 重合的转动角度，如图9.6.3(b)所示。τ 的定义也可按图9.6.3(c)所示来理解。

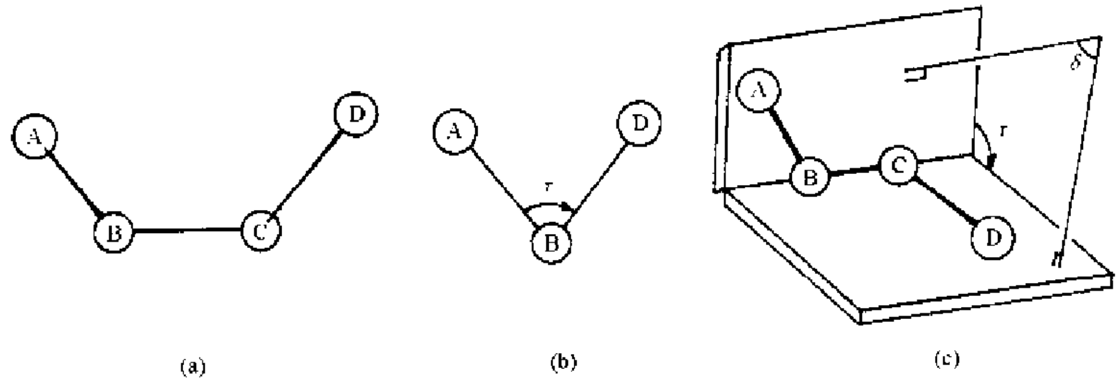


图9.6.3 扭角 τ 的定义

图(b)类似 Newman 投影,原子 C 被原子 B 遮蔽

扭角 τ 的计算公式为:

$$\cos\tau=(\mathbf{AB}\times\mathbf{BC})\cdot(\mathbf{BC}\times\mathbf{CD})/AB\times BC\times BC\times CD\sin\theta_{ABC}\sin\theta_{BCD} \qquad (9.6.12)$$

式中黑体 **AB** 是从 A 到 B 的矢量,其标量为 AB,θ_{ABC}为 B 处的键角。

与扭角 τ 有关的双面角 δ,是平面 ABC 和平面 BCD 的法线的交角,如图9.6.3(c)所示。

$$\delta=180°-\tau$$

对于夹心式(或称三明治式)的分子,如二茂铁$(C_5H_5)_2Fe$,两个平面 C_5H_5环间的双面角 $\delta=0°$,扭角 τ 由 $C_1—X_1—X_2—C_2$ 链来定义,其中 X_1和 X_2分别为两个 C_5H_5环的质量重心,如图9.6.4(a)所示。对于重叠构象,$\tau=0$;对于交叉构象,$\tau=36°$。如果两个 C_5H_5环不平行,而相互倾斜,如图9.6.4(b)所示$(C_5H_5)_2ZrCl_2$的结构,$\delta\neq0°$,τ 依然按上述定义来描述环间的相对取向。

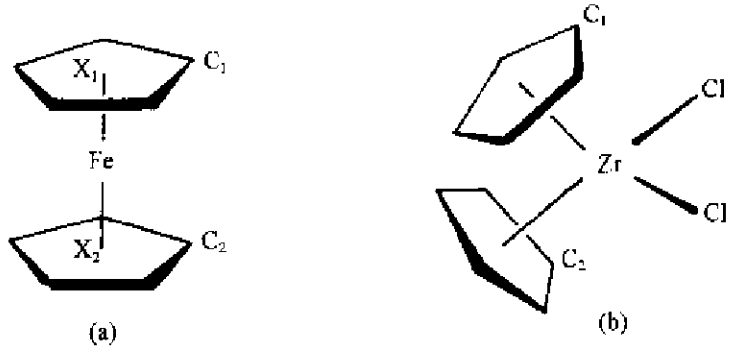


图9.6.4 夹心式化合物扭角的定义

晶体结构数据是人们认识微观世界的一个知识宝库,蕴藏着丰富的结构信息。当测定一个晶体的结构,又为宝库增添一滴内容。它不仅对作者有用,对其他人也有重要参考价值。所以需要把有关测定这个晶体结构的主要数据存入晶体学数据库。同样,在讨论所测的晶体结构时,也应从数据中心中调出有关的晶体结构数据,进行比较讨论。

下面通过三个实例进行讨论:

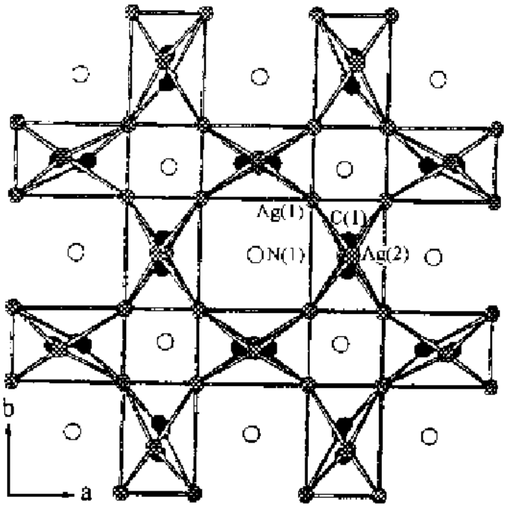
例1. $Ag_2C_2\cdot AgNO_3$

将湿的 Ag_2C_2加入约40%的浓 $AgNO_3$溶液,不断搅拌溶解直至饱和,滤去过量的未溶解的 Ag_2C_2,将溶液封入玻璃管中用水热法加热至105℃,48小时,然后慢慢降温(~6℃/h)至80℃,制得无色棱柱状晶体。将晶体封在直径约0.3 mm Lindemann 玻璃毛细管中,用平面探

测器衍射仪 MoKα 收信集衍射数据。该晶体属四方晶系，空间群为 D_{4h}-$I4/mmm$，晶胞参数 $a=733.6(2)$ pm，$c=941.6(3)$ pm，$Z=4[Ag_2C_2\cdot AgNO_3]$，用直接法解出结构，用全矩阵最小二乘方法精修，$R=0.04$。

在这结构中，$[C\equiv C]^{2-}$ 包合在由6个 Ag^+ 形成的长方形八面体中，($C_2@Ag_6$)。这些八面体共顶点连接成三维正离子骨架，组成为 $(Ag_3C_2)_n^{n+}$，NO_3^- 无序地处于骨架中四方形通道中，如图9.6.5所示。

这个结构研究的焦点是 C_2^{2-} 的存在形式及其和 Ag^+ 的结合方式。根据 C—C 键长为 122.5 pm，可知它是 C≡C 三重键，这也和该晶体的 Raman 谱中 $\Delta\nu(C\equiv C)=2069\ cm^{-1}$一致。在$[C_2@Ag_6]$中，$[C\equiv C]^{2-}$对称地以 π 键和“轴”上的上下两个 Ag(2)原子结合，Ag(2)…C 距离为243.2 pm；每个 C 原子还以 sp 轨道同时和两个“赤道”上 Ag(1)原子的5s 轨道叠加，并提供孤对电子形成三中心二电子(3c－2e)σ 键，Ag(1)…C 距离为216.3 pm，如图9.6.5(b)中所示。



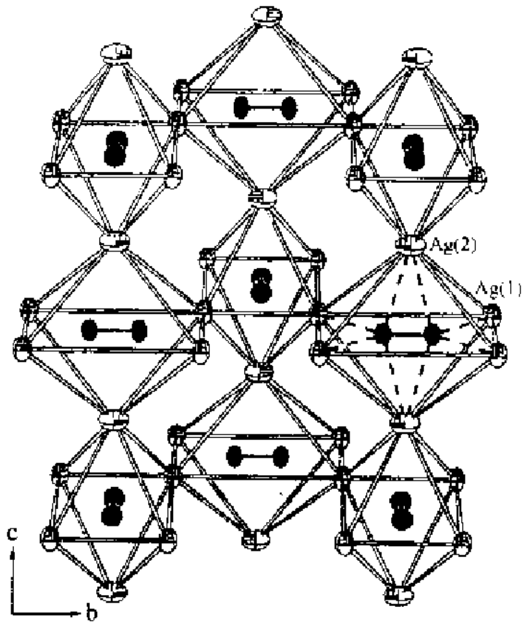


图9.6.5 $Ag_2C_2\cdot AgNO_3$的结构

(a) 沿 c 轴观看$[C_2@Ag_6]$的连接情况，N(1)代表硝酸根；

(b) 沿 a 轴观看$[C_2@Ag_6]$的连接，在其中一个八面体内画出 Ag—C 键

例2. 天然产物 Caesalmin A($C_{22}H_{28}O_8$)

Caesalmin A 是从民间草药苦石莲中分离得到的新的呋喃二萜类化合物。经干燥粉碎的药材用95%乙醇回流提取，减压浓缩后的浸膏用水混悬后依次用已烷，氯仿，乙酸乙酯及正丁醇萃取。氯仿萃取物经硅胶柱层析得到 Caesalmin A，再经甲醇重结晶得到无色透明晶体。

X 射线衍射强度数据用 Bruker SMART 1000 CCD 衍射仪收集5420个独立衍射点，其中可观察点4593个$[F^2>4\sigma(F^2)]$。晶体结构用直接法(SHELXS-97)解析并用全矩阵最小二乘法修正。该晶体属正交晶系，空间群 $P2_12_12_1$，晶胞参数：$a=746.5(1)$，$b=1680.6(3)$，$c=1795.5(4)$pm，$Z=4$，$R=0.045$。由于该类呋喃二萜母核的构型已知，故衍射分析所得的相

对构型即为分子的绝对构型，如图9.6.6所示。

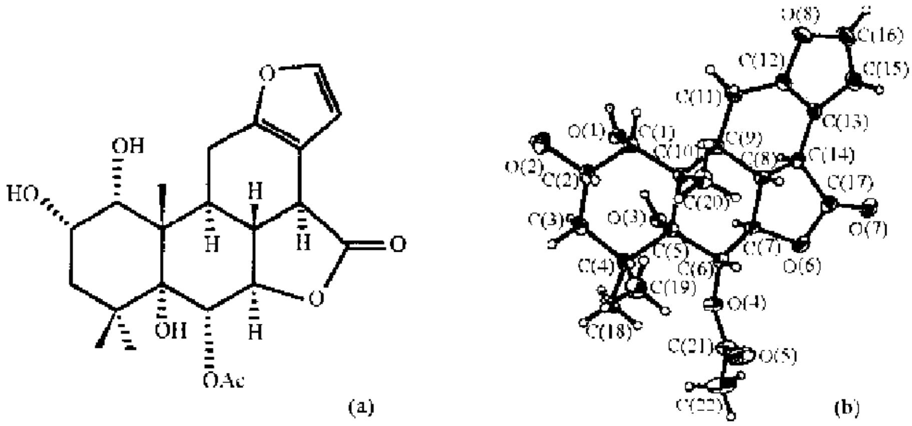


图9.6.6 Caesalmin A 的绝对构型

(a) 化学结构式；(b) 分子三维结构

例3. 包合物$[(C_2H_5)_4N^+]_2C_4O_4^{2-}\cdot(NH_2)_2CS\cdot 2H_2O$

将方酸，氢氧化四乙铵和硫脲以1∶2∶3的摩尔比混合，搅拌后，将溶液放在干燥器内慢慢蒸发，得无色块状晶体。用Bruker SMART 1000 CCD衍射仪收集衍射强度数据，共收集独立衍射点6519个，其中可观察点4232个$[F^2>4\sigma(F^2)]$。该晶体属正交晶系，空间群$Pbca$，晶胞参数：$a=1459.2(3)$，$b=1482.5(4)$，$c=2947.3(5)$pm，$Z=8$。用直接法解出结构，再用全矩阵最小二乘法精修，$R=0.044$。

这个层状包合物的主体网络是由两条沿b轴方向伸展的“之”字形链构成。第一条链是由两个独立的水分子以强的O—H…O氢键把相邻的方酸根连接起来；另外两个独立的硫脲分子以并肩的方式通过一对N—H…S氢键形成一个二聚体，再用N—H…S连接起来，生成另一条硫脲链。这两条“之”字形链互相交替排列，再通过多对N—H…O氢键紧扣起来，成为一个二维网络[见图9.6.7(a)]。层与层之间的空隙刚好容纳四乙铵阴离子，形成一个三明治式的包合物结构[见图9.6.7(b)]。

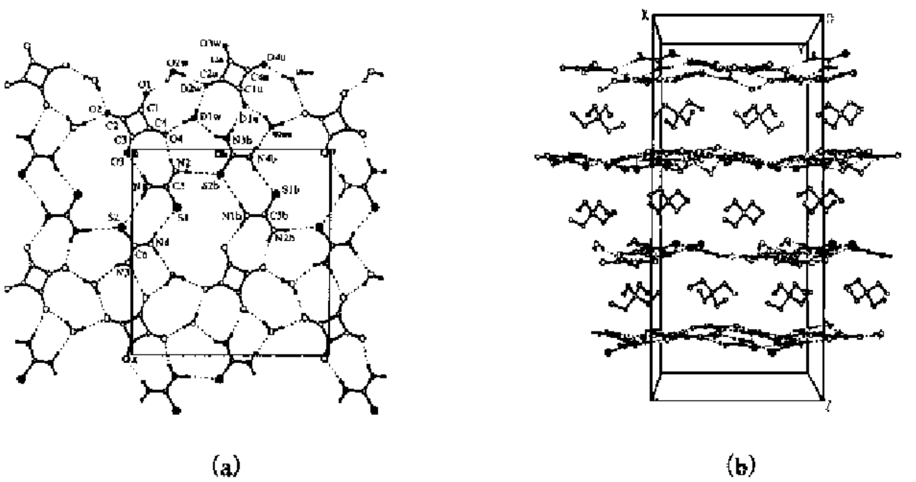


图9.6.7 $[(C_2H_5)_4N^+]_2C_4O_4^{2-}\cdot(NH_2)_2CS\cdot 2H_2O$ 的晶体结构

(a) 主体晶格内的分子间氢键相互作用；(b) 三明治式堆积

参考文献

[1] Hahn T. (ed). *International Tables for Crystallography*. Vol A. Dordrecht: Kluwer, 1995

[2] Massa W. *Crystal Structure Determination*. Berlin: Springer-Verlag, 2000

[3] Ladd M F C, and Palmer R A. *Structure Determination by X-ray Crystallography*. 3rd ed. New York: Plenum Press, 1994

[4] Duntitz, J D. *X-ray Analysis and the Structure of Organic Molecules*, 2nd corrected reprint. Weinheim: VCH, 1995

[5] Rogers R D. *Chemical Crystallography in Crystal Engineering*. *in* Seddon K R, and Zaworotko M. (ed). *Crystal Engineering: The Design and Application of Functional Solids*. Dordrecht: Kluwer, 1999

[6] Hargittai I (ed). *Quasicrystals, Networks, and Molecules of Fivefold Symmetry*. Weinheim: VCH, 1990

[7] Hammond C. *The Basics of Crystallography and Diffraction*. New York: Oxford University Press, 1997

[8] Guo G C, Zhou G-D, and Mak T C W. "*Structural Variation in Novel Double Salts of Silver Acetylide with Silver Nitrate: Fully Encapsulated Dianion in Different Polyhedral Silver Cages*". *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 3136~3141 (1999)

[9] Glusker J P, Lewis M, and Rossi M. *Crystal Structure Analysis for Chemists and Biologists*. NewYork: VCH, 1994

[10] 王仁卉,郭可信。晶体的对称群。北京:科学出版社,1992

[11] 周公度,郭可信。晶体和准晶体的衍射。北京:北京大学出版社,1999

[12] 郭可信。"准晶理论的新进展"。物理(2000)**29**:708~711

第十章　无机晶体结构和晶体材料

在已知的 2000 万种化合物中，大约已有百分之一即 20 万种通过衍射法测定出它们的晶体结构。这些晶体的结构相互间有着密切的联系，有时一种结构型式可以涵盖数以百计的化合物，而某些结构型式又可以看作在某种结构的基础上进行填隙、置换以及晶胞变形来理解。在常见的、组成简单的无机化合物的晶体中，这种情况更为普遍。

本章从一些基本的晶体结构出发，通过原子置换、填隙、堆叠以及晶胞变形等因素，引起晶体的结构和组成的变化，获得一系列新的晶体结构型式。这些结构型式的晶体，由于结构不同、对称性改变，晶体显示出各自特殊的性质，形成各种晶体材料。

10.1　立方最密堆积及有关化合物的结构

10.1.1　立方最密堆积(ccp)的结构

许多金属及希有气体元素的晶体结构可看作由等径圆球进行立方最密堆积形成。这种结构为面心立方点阵型式，空间群为 O_h^5-$Fm\bar{3}m$。由《晶体学国际表》A 卷可得该空间群的原子位置的等效点系。表 10.1.1 列出部分原子位置的等效点系坐标。在晶胞中，球形原子处在 4a 位置上。

表 10.1.1　$O_h^5-Fm\bar{3}m$ 空间群原子位置的等效点系坐标(只列出位置数目小于 48 的一部分)

位置数目	Wyckoff 记号	位置对称性	等效点系位置的坐标 $\left(0,0,0;0,\frac{1}{2},\frac{1}{2};\frac{1}{2},0,\frac{1}{2};\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)+$
32	f	$3m$	$x,x,x;\ x,\bar{x},\bar{x};\ \bar{x},x,\bar{x};\ \bar{x},\bar{x},x;$ $\bar{x},\bar{x},\bar{x};\ \bar{x},x,x;\ x,\bar{x},x;\ x,x,\bar{x}$
24	e	$4mm$	$x,0,0;\ 0,x,0;\ 0,0,x;\ \bar{x},0,0;\ 0,\bar{x},0;\ 0,0,\bar{x}$
24	d	mmm	$0,\frac{1}{4},\frac{1}{4};\ \frac{1}{4},0,\frac{1}{4};\ \frac{1}{4},\frac{1}{4},0;\ 0,\frac{1}{4},\frac{3}{4};\ \frac{3}{4},0,\frac{1}{4};\ \frac{1}{4},\frac{3}{4},0$
8	c	$\bar{4}3m$	$\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}\ \ \frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4}$
4	b	$m\bar{3}m$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$
4	a	$m\bar{3}m$	$0,0,0$

在 ccp 结构中，有两种空隙：八面体空隙和四面体空隙。当原子处在 4a 位置时，八面体空隙的位置为 4b，如图 10.1.1(a)所示，八面体空隙数目和原子的数目相同；四面体空隙的位置为 8c，如图 10.1.1(b)所示，四面体空隙数目为 8，是原子数目的 2 倍。

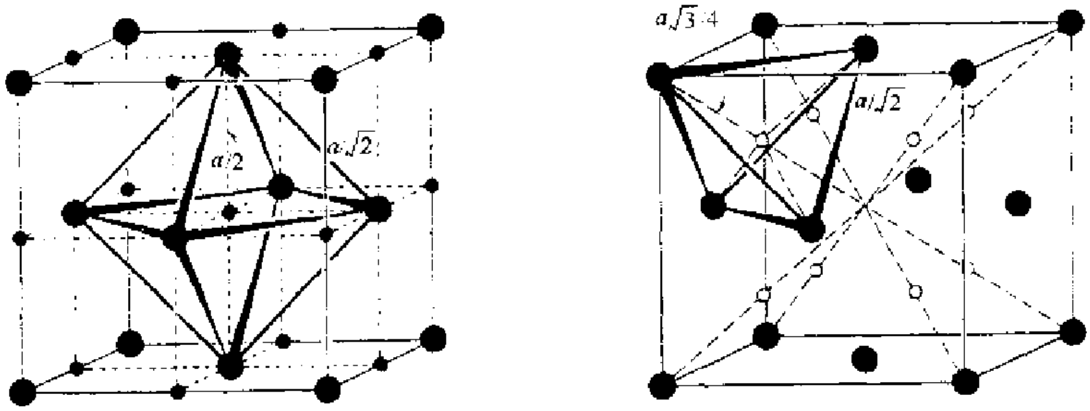


图 10.1.1 ccp 结构中的空隙位置

(a) 八面体空隙；(b) 四面体空隙

属于 ccp 结构型式的元素及其立方晶胞参数列于表 10.1.2 中。

表 10.1.2 结构属于 ccp 型式的元素及其立方晶胞参数

元素	a/pm	元素	a/pm	元素	a/pm
Ac	531.1	Cu	361.496	Pd	388.98
Ag	408.62	γ-Fe	359.1	Pt	392.31
Al	404.958	In	324.4	Rh	380.31
Am	489.4	Ir	383.94	β-Sc	454.1
Ar	525.6(4.2K)	Kr	572.1(58K)	α-Sr	608.5
Au	407.825	β-La	530.3	α-Th	508.43
α-Ca	558.2	γ-Mn	385.5	Xe	619.7(58K)
γ-Ce	516.04	Ne	442.9(4.2K)	α-Yb	548.1
β-Co	454.8	Ni	352.387		
β-Cr	368	Pb	495.05		

有些合金的高温无序相属于 ccp 结构。Cu 和 Au 可以形成一个完全固溶体，组成 Cu_3Au 的合金，在高温时两种原子无序地共同占据面心立方的同一等效点系位置，其结构如图 10.1.2(a)所示。图中每个位置可以用统计原子($Cu_{0.75}$,$Au_{0.25}$)表示，其结构的空间群为 $Fm\bar{3}m$。当这种合金缓慢地冷却，两种原子所占的位置发生分化，Au 原子占据立方晶胞顶点位置，Cu 原子占据立方体面心位置，如图 10.1.2(b)所示。这种结构的点阵型式由面心立方转变为简单立方，它的空间群变为 $O_h^1-Pm\bar{3}m$。合金的这种相变称为无序-有序相变。

空间群 $O_h^1-Pm\bar{3}m$ 的等效点系坐标列于表 10.1.3 中，由表可见，Cu_3Au 的低温有序相的结构是 Au 原子处于 1a 位置，Cu 原子处于 3c 位置。

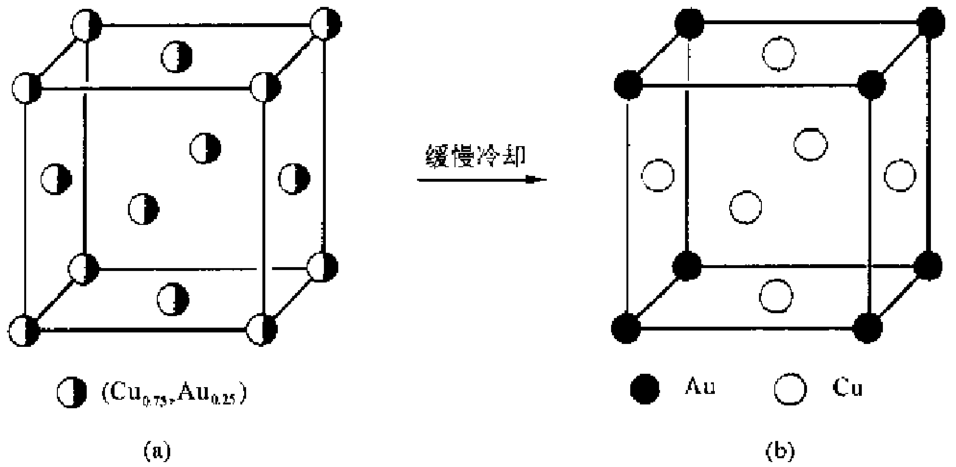


图 10.1.2 Cu_3Au 合金的结构

(a) 高温无序相；(b) 低温有序相

表 10.1.3 $O_h^1-Pm\bar{3}m$ 空间群原子位置的等效点系坐标（只列出位置数目小于 12 的一部分）

位置数目	Wyckoff 记号	位置对称性	等效点系位置的坐标
8	*g*	3*m*	x,x,x; $x,\bar{x},\bar{x}$; $\bar{x},x,\bar{x}$; $\bar{x},\bar{x},x$; $\bar{x},\bar{x},\bar{x}$; $\bar{x},x,x$; $x,\bar{x},x$; $x,x,\bar{x}$
6	*f*	4*mm*	$x,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2},x,\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2},\frac{1}{2},x$; $\bar{x},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2},\bar{x},\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\bar{x}$
6	*e*	4*mm*	$x,0,0$; $0,x,0$; $0,0,x$; $\bar{x},0,0$; $0,\bar{x},0$; $0,0,\bar{x}$
3	*d*	4/*mmm*	$\frac{1}{2},0,0$; $0,\frac{1}{2},0$; $0,0,\frac{1}{2}$
3	*c*	4/*mmm*	$0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$
1	*b*	$m\bar{3}m$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$
1	*a*	$m\bar{3}m$	$0,0,0$

10.1.2 NaCl 和有关化合物的结构

1. NaCl(rock salt, halite)晶体结构型式及其广泛性

NaCl 的结构可看作大的 Cl^- 负离子按 ccp 排列，小的 Na^+ 正离子填在八面体的空隙之中。由于 Na^+ 和 Cl^- 两种离子均为圆球形，对称性符合表 10.1.1 中 4*a* 和 4*b* 位置对称性要求，晶体保持 $Fm\bar{3}m$ 空间群。在这结构中每个离子周围都有 6 个荷异号电荷的离子按八面体形配位，正、负离子的配位型式相同。

NaCl 型的结构具有广泛性，已知有 400 多种组成比为 1∶1 的化合物采用这种结构型式。例如，碱金属卤化物和氢化物、碱土金属氧化物和硫属化合物、若干过渡金属氧化物、镧系和锕系金属的氮化物和砷化物，还有一些合金及碳和氮的间隙合金等等。表 10.1.4 列出若干 NaCl 型的化合物及其立方晶胞参数值。

表 10.1.4 NaCl 型结构的化合物及其立方晶胞参数

化合物	a/pm	化合物	a/pm	化合物	a/pm
AgBr	577.45	LiI	600.0	ScSb	585.9
AgCl	554.7	MgO	421.12	SnAs	568.1
AgF	492	MgS	520.33	SnSb	613.0
BaO	552.3	MgSe	545.1	SnSe	602.3
BaS	638.75	MnO	444.48	SnTe	631.3
BaSe	660.0	MnS	522.36	SrO	516.02
BaTe	698.6	MnSe	544.8	SrS	601.98
CaO	481.05	NaBr	597.324	SrSe	623
CaS	569.03	NaCl	562.779	SrTe	647
CaSe	591	NaF	462.0	TaC	445.40
CaTe	634.5	NaH	488.0	TaO	442.2
CdO	469.53	NaI	647.28	TiC	431.86
CoO	426.67	NbC	446.91	TiN	423.5
CrN	414.0	NiO	416.84	TiO	417.66
CsF	600.8	PbS	593.62	VC	418.2
CsH	637.6	PbSe	612.43	VN	412.8
KBr	660.00	PbTe	645.4	YAs	578.6
KCl	629.294	PdH	402	YN	487.7
KF	534.7	RbBr	685.4	YTe	609.5
KH	570.0	RbCl	658.10	ZrB	465
KI	706.555	RbF	564	ZrC	468.28
LiBr	550.13	RbH	603.7	ZrN	456.7
LiCl	512.954	RbI	734.2	ZrO	462
LiF	401.73	ScAs	548.7	ZrP	527
LiH	408.5	ScN	444	ZrS	525

这些化合物晶体的结构数据，对于了解物质的结构和性质有着重要的意义。现举两例如下：

a. 计算离子半径

现在比较通用的有效离子半径值，就是根据实验测定的离子晶体中离子间的接触距离数据进行推导的。由 NaH 的晶胞参数(a=488 pm)得和 $Na^+\cdots H^-$ 间的接触距离为 244 pm，已知 Na^+ 的半径为 102 pm，即可推得 H^- 在 NaH 晶体中的半径为 142 pm。

b. 离子键强度和化合物的熔点

碱土金属氧化物 MO 主要是由 M^{2+} 和 O^{2-} 之间的静电作用力结合而成。静电库仑作用能和离子所带的电荷的乘积成正比，和离子间的接触距离成反比。对于碱土金属氧化物 M^{2+} 和 O^{2-} 都是 2－2 价化合物，荷电情况相同，但 M^{2+} 的半径由 $Mg^{2+}-Ca^{2+}-Sr^{2+}-Ba^{2+}$ 依次增加，离子间的接触距离也依次增加。可以推论离子键的强度将依次下降，而熔点和硬度也将因而降低。下表列出这些氧化物的熔点和硬度，完全符合这种推论。

	MgO	CaO	SrO	BaO
$M^{2+}\cdots O^{2-}$ 距离/pm	211	241	258	276
mp/K	3125	2887	2693	2191
Mohs 硬度	6.5	4.5	3.5	3.3

2. NaCl 型结构中的几种重要缺陷

在 NaCl 型的离子化合物中，存在多种缺陷类型。Schottky 缺陷是正、负离子同时出现空缺，以至正离子空位和负离子空位同时并存。Frenkel 缺陷是正离子从正常位置移到空隙位置，出现了正离子空位和空隙正离子。此外还有杂质原子置换出现的杂质原子缺陷，不同价态原子置换出现杂质原子和空位并存的缺陷等等。除上述常见的缺陷外，下面再讨论几种重要的缺陷。

a. 色中心

色中心又称色心或 *F* 心（*F* 来源于德文的颜色 Farbe）。色中心的形成是由于离子化合物的组成发生偏离，出现正离子过量，晶体组成变为 $M_{1+\delta}X$ 时，为了保持化合物的电中性，电子进入负离子空位形成的势阱中而产生颜色。

当碱金属卤化物晶体在碱金属蒸气中加热，碱金属原子受辐照而电离：

$$M \rightarrow M^{+} + e^{-}$$

M^{+} 正离子扩散进入晶体，使碱金属离子过多（形成 $M_{1+\delta}X$），电子进入负离子空位的势阱中，晶体出现颜色。例如 KCl 晶体在金属钾（或金属钠）蒸气中加热，会使 KCl 晶体产生色中心而变成紫红色。

b. $Fe_{1-\delta}O$ 的 Koch 原子簇

FeO 晶体为 NaCl 型结构。在通常制备条件下，很难得到整比化合物，而是正离子偏少的晶体 $Fe_{1-\delta}O$。为了保持晶体的电中性，部分 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+}，其价态化学式为 $Fe^{3+}_{0.5\delta}Fe^{2+}_{1-0.5\delta}O$。由于 Fe^{3+} 离子半径较小，它倾向于进入四面体空隙之中，并在局部的范围内形成短程有序的原子簇，称为 $Fe_{1-\delta}O$ 的 Koch 原子簇，如图 10.1.3 所示。4 个 Fe^{3+} 离子处在四面体空隙之中，通过四面体向的 Fe—O 键形成一个 Fe_4O_{10} 的基团，即 Koch 原子簇。它们无序地散布在晶体中。为了满足电中性要求，每当形成一个 Fe_4O_{10} 原子簇，就应当有 6 个 Fe^{2+} 空缺，其中有 1 个空缺位置必须是 Fe_4O_{10} 的中心位置，其余 5 个则统计地、无序地分布在立方晶胞的棱边中心位置上。

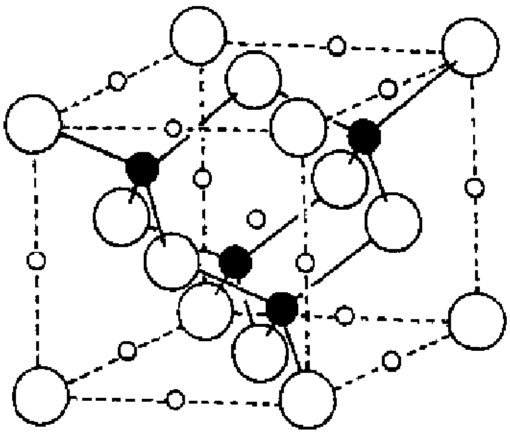


图 10.1.3　$Fe_{1-\delta}O$ 的 Koch 原子簇

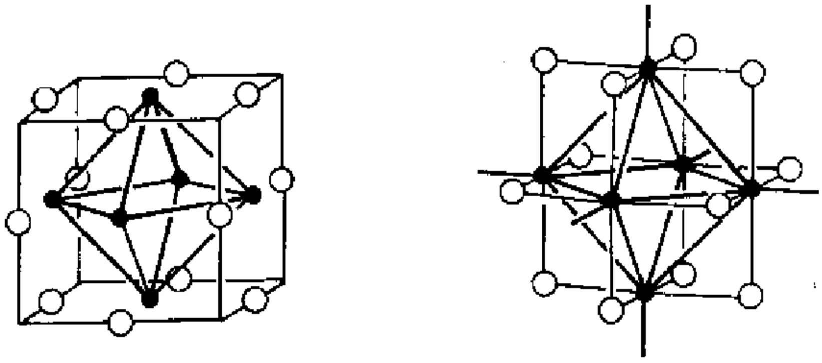
（图中大白球是 O^{2-} 离子，黑球为 Fe^{3+} 离子，小白球为空缺位置）

c. NbO 晶体结构的空缺

NbO 的结构可看作由 NaCl 结构有序空缺形成：在 NaCl 的面心立方晶胞中，在体心位置和顶角位置上 Cl 和 Na 空缺，将 Na 用 Nb 置换，Cl 用 O 置换，即得 NbO 的结构，如图 10.1.4(a)所示。NbO 晶体为简单立方点阵空间群为 O_h^1-$Pm\bar{3}m$。在这晶体中，Nb 原子利用它的 d 轨道和 *s* 轨道互相叠加成键，通过 Nb—Nb 金属键

形成八面体原子簇。这些八面体再共用顶点连接成三维骨架，而使得 NbO 具有金属 Nb 那样的金属光泽和导电性。每个 Nb 原子周围有 4 个 O 原子呈平面四方形配位。在 NbO 结构中，O 原子的几何排布和配位环境与 Nb 原子的状况是等同的，但因 O 原子没有 d 轨道参与成键，虽然也可画出和 Nb_6 一样的 O_6 八面体，却没有 O 原子间成键的物理意义。

许多 Nb 的低价氧化物和卤化物中，含有 Nb_6 八面体原子簇。图 10.1.4(b)示出 Nb_6 原子簇及其周围 12 个 O 原子，每个 Nb 原子还可进一步和其他原子成键。



(a) (b)

图 10.1.4 (a) NbO 的晶体结构；(b) Nb_6O_{12}原子簇的结构
(图中黑球为 Nb，白球为 O)

3. CaC_2 和 BaO_2 的结构

在 NaCl 的结构中，以 Ca^{2+}置换 Na^+，以 C_2^{2-} 置换 Cl^-，可得 CaC_2 型结构。C_2^{2-} 中 C—C 键长为 120 pm，C_2^{2-} 离子呈哑铃状，将键轴和 c 轴平行放置，使 c 轴较 a，b 轴为长，c 轴上的 C_4 对称性得到保留，而不再具有 4 个 C_3 轴对称性。晶体的对称性降为四方晶系，体心四方点阵型式，晶体的空间群为 $I4/mmm$。CaC_2 晶体的结构示于图 10.1.5 中，图中实线为体心四方晶胞 ($a=389$ pm，$c=638$ pm)，虚线为面心晶胞。

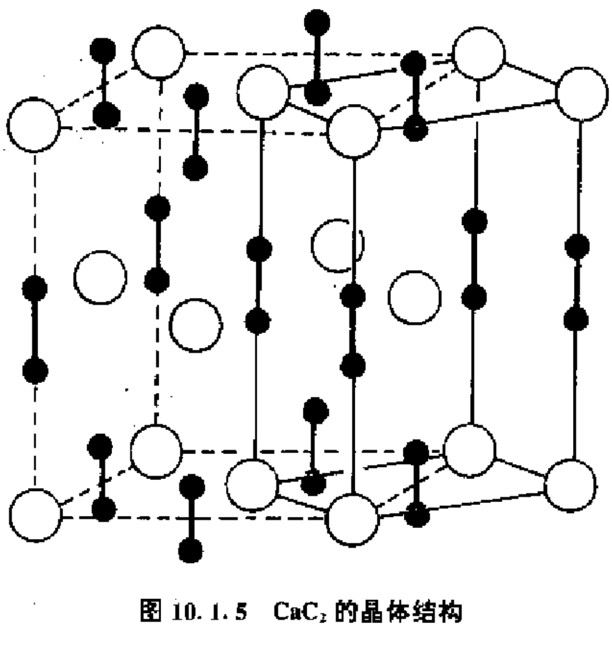


图 10.1.5 CaC_2 的晶体结构

许多化合物和四方 CaC_2 结构同晶型。碱土金属和稀土金属的碳化物，如 MgC_2，BaC_2，CeC_2，ErC_2，TbC_2；碱土金属的过氧化物，如 CaO_2，BaO_2；钼的硅化物，如 $MoSi_2$ 等都是四方 CaC_2 型结构。根据晶胞参数和原子坐标，可推算 O_2^{2-} 中 O—O 键长为 135pm，Si_2^{2-} 中 Si—Si 键长为 260pm。

10.1.3 CaF_2 和有关化合物的结构

CaF_2(萤石，fluorite)的晶体结构可看作 Ca^{2+} 离子作立方最密堆积，F^- 离子填入堆积中的四面体空隙形成，这种结构称萤石型结构。由于四面体空隙数目正好是堆积球数目的 2 倍，正适合于化学组成中正负离子数目的比例。图 10.1.6 示出 CaF_2(萤石)的晶体结构。

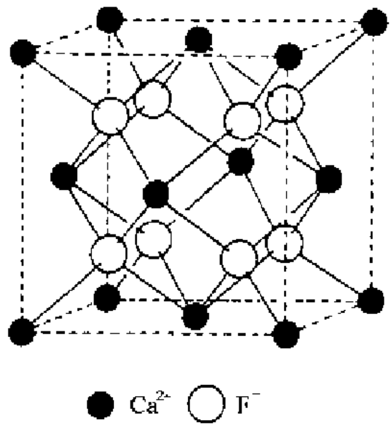


图 10.1.6 CaF_2(萤石)的结构

若正负离子数目的比例为 2：1，如 Na_2O，K_2S 等，这时可看作负离子作立方最密堆积，正离子填入堆积的四面体空隙之中，这种结构称为反萤石型结构。

许多无机化合物为萤石型或反萤石型结构，它们包括二价正离子的卤化物，一价正离子的氧化物和硫化物、四价正离子的氧化物以及一些金属间化合物。表 10.1.5列出若干萤石型和反萤石型的化合物及其立方晶胞参数。

表 10.1.5 萤石型和反萤石型结构的化合物及其立方晶胞参数

化合物	a/pm	化合物	a/pm	化合物	a/pm
$AuAl_2$	600	K_2S	739.1	$PtGa_2$	591.1
$AuGa_2$	606.3	K_2Se	767.6	$PtIn_2$	635.3
$AuIn_2$	650.2	K_2Te	815.2	$PtSn_2$	642.5
$AuSb_2$	665.6	Li_2O	461.9	RaF_2	636.8
$BaCl_2$	734	Li_2S	570.8	Rb_2O	674
BaF_2	620.01	Li_2Se	600.5	Rb_2S	765
Be_2B	467.0	Li_2Te	650.4	Rb_2P	550.5
Be_2C	433	Na_2O	555	ScH_2	478.315
CaF_2	546.295	Na_2S	652.6	$SiMg_2$	639
CdF_2	538.80	Na_2Se	680.9	SmH_2	537.6
$CoSi_2$	535.6	Na_2Te	731.4	$SnMg_2$	676.5
$GeMg_2$	637.8	NbH_2	456.3	$SrCl_2$	697.67
HfO_2	511.5	$NiSi_2$	539.5	SrF_2	579.96
HgF_2	554	β-PbF_2	592.732	YH_2	519.9
$IrSn_2$	633.8	$PbMg_2$	683.6	ZrO_2	507
Ir_2P	553.5	α-PoO_2	568.7		
K_2O	643.6	$PtAl_2$	591.0		

萤石型结构也可视为负离子作简单立方堆积，形成共面连接的立方体空隙，它的数目和堆

积的负离子数目相同。正离子占据其中一半立方体空隙，剩余一半未被占据。图 10.1.6 立方晶胞的中心点及各个棱边的中心均是这种未被正离子占据的立方体空隙。ZrO_2 晶体中 Zr^{4+} 价态高半径小，导致结构略有变形，为了稳定 ZrO_2 的结构，需加一些 CaO 或 Y_2O_3 形成组成为 $Ca_xZr_{1-x}O_{2-x}$ 的固溶体。这时由于 O^{2-} 离子的欠缺，出现 O^{2-} 空缺，导致 ZrO_2 成为具有良好导电性能的离子导体。

Li_3Bi 的结构是 Bi 原子进行立方最密堆积，Li 原子占据全部八面体空隙和四面体空隙形成，Li 原子数目正好是 Bi 原子数目的 3 倍。

10.1.4 立方硫化锌的结构

立方硫化锌(zinc blende, sphalerite)的结构可看作 S 原子作立方最密堆积，Zn 原子占据一半四面体空隙形成，如图 10.1.7 所示。晶体所属的空间群为 T_d^2-$F\bar{4}3m$。由图可见，Zn 和 S 都是按四面体的方式成键，键型介于共价键和离子键之间。

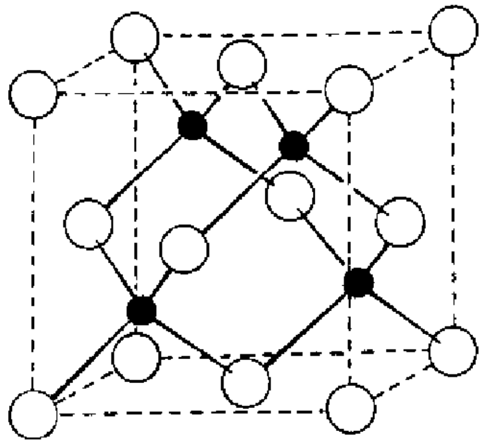


图 10.1.7 立方硫化锌的结构

许多二元化合物具有立方硫化锌型结构，表 10.1.6 列出一些这类的化合物及其立方晶胞参数。

表 10.1.6 一些立方硫化锌型的化合物及其立方晶胞参数

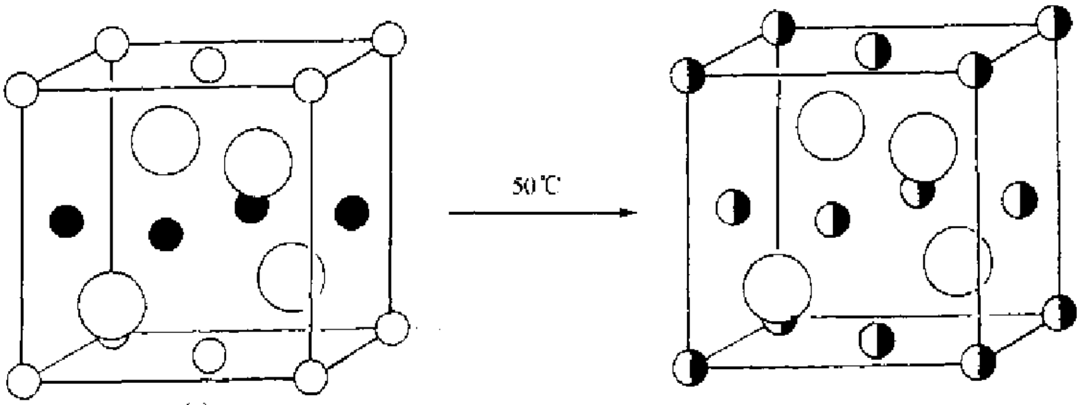
化合物	a/pm	化合物	a/pm	化合物	a/pm
γ-AgI	649.5	CdS	583.2	HgTe	646.23
AlAs	566.22	CdSe	605	InAs	605.838
AlP	545.1	CdTe	647.7	InP	586.875
AlSb	613.47	γ-CuBr	569.05	InSb	647.877
BAs	477.7	CuCl	540.57	β-MnS	560.0
BN	361.5	CuF	425.5	β-MnSe	582
BP	453.8	γ-CuI	604.27	SiC	434.8
BePo	583.8	GaAs	565.315	ZnPo	630.9
BeS	486.5	GaP	445.05	ZnS	540.93
BeSe	513.9	GaSb	609.54	ZnSe	566.76
BeTe	562.6	HgS	585.17	ZnTe	610.1
CdPo	666.5	HgSe	608.4		

将立方 ZnS 结构中的 Zn 原子和 S 原子全部都用同一种 C 原子置换，即得立方金刚石的结构，在结构中每两个相邻原子连线中心点均为对称中心，还增加金刚石滑移面，晶体的空间群变为 O_h^7-$Fd3m$，如图 13.1.1 所示。几种具有金刚石结构的元素及其立方晶胞参数(单位为 pm)列下：

C	356.683，	Si	543.072，
Ge	565.754，	α-Sn	649.12.

Ag_2HgI_4 是一种离子晶体，室温时晶体的对称性属四方晶系，轴率 c/a 接近于 1，晶体呈现黄色，电导率较低，其结构示于图 10.1.8(a)中。晶胞中 2 个 Ag^+ 占据(0,0,0)和$\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)$位置，1 个 Hg^{2+} 无序地占据$\left(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$和$\left(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}\right)$两个位置，占有率为$\frac{1}{2}$。当温度升高到 50℃，晶体变为红色，电导率突然大幅度增加，晶体属立方晶系，这时 2 个 Ag^+ 和 1 个 Hg^{2+} 无序地占据(0,0,0)，$\left(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$，$\left(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}\right)$，$\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)$等 4 个位置。平均每个位置上的组成为$\left(Ag_{\frac{1}{2}}Hg_{\frac{1}{4}}\square_{\frac{1}{4}}\right)$。这时晶体的空间群为 T_d^2-$F\bar{4}3m$，属立方 ZnS 型结构，如图 10.1.8(b)所示。由上述结构可以看出：Ag_2HgI_4 结构是 I^- 作立方最密堆积，Ag^+ 和 Hg^{2+} 等正离子有序或无序地占据四面空隙之中所形成。

Cu_2HgI_4 的结构和性质与 Ag_2HgI_4 相似，室温时为棕褐色四方晶系晶体，在 80℃转变为红色立方晶体。

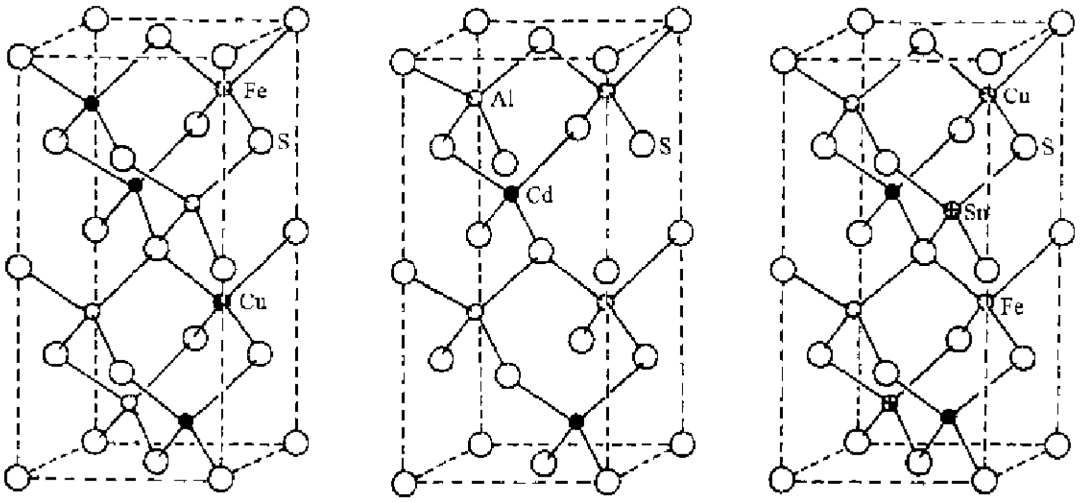


(a) (b)

图 10.1.8 Ag_2HgI_4 的结构

[图中大白球为 I^-，小白球为 Ag^+，小黑球为$(Hg^{2+})_{\frac{1}{2}}$，黑白小球为$\left(Ag^+_{\frac{1}{2}}Hg^{2+}_{\frac{1}{4}}\square_{\frac{1}{4}}\right)$]

许多包含两种或多种金属原子的多元金属硫化物的结构，可从立方 ZnS 的结构出发，将晶胞沿一个方向堆叠，将 Zn 被其他金属原子有序地置换或空缺，这样将形成沿一个轴的方向晶胞增大一倍，而其他两个方向改变不多。这种四方柱形的晶胞的对称性可为四方晶系或正交晶系。图 10.1.9 示出(a) $CuFeS_2$，(b) $CdAl_2S_4$ 和(c) Cu_2FeSnS_4 的结构。



(a) (b) (c)

图 10.1.9 若干多元金属硫化物的结构

(a) $CuFeS_2$， (b) $CdAl_2S_4$， (c) Cu_2FeSnS_4

10.1.5 尖晶石和有关化合物的结构

尖晶石($MgAl_2O_4$，spinel)是一类重要的混合金属氧化物，在非金属无机材料中占有极重要的地位。尖晶石的结构可看作 O^{2-} 作立方最密堆积，Mg^{2+} 有序地占据 1/8 的四面体空隙，Al^{3+} 有序地占据 1/2 的八面体空隙。剩余的 7/8 四面体空隙和 1/2 八面体空隙没有离子占据。尖晶石晶体为立方面心结构，空间群为 O_h^7 $Fd\bar{3}m$。在面心立方晶胞中，3 种离子占据的坐标位置分别为：

Mg^{2+}　8a　0，0，0；

Al^{3+}　16d　5/8，5/8，5/8；

O^{2-}　32e　0.387，0.387，0.387；

晶体的结构如图 10.1.10 所示。图中(a)表示这个立方晶胞可以划分成 8 个小的立方单位，分别由 4 个 Ⅰ 型和 4 个 Ⅱ 型小单位拼在一起，图中实线表示晶胞的棱边，虚线表示小单位的棱边。Ⅰ 和 Ⅱ 两种小单位的结构和相互拼在一起的情况示于图(b)中。由图可以看出每个小单位都有 4 个 O^{2-} 离子，晶胞中 O^{2-} 的数目是 32[=8×4]个。Mg^{2+} 处于 Ⅰ 型小单位的中心及其一半的顶点以及 Ⅱ 型小单位一半的顶点，晶胞中 Mg^{2+} 的数目是 8 $\left[=4\left(1+4\times\frac{1}{8}\right)+4\times4\times\frac{1}{8}\right]$个。$Mg^{2+}$ 呈四面体配位，即占据 O^{2-} 的密堆积中的四面体空隙。每个 Ⅱ 型小单位中有 4 个 Al^{3+}，晶胞中 Al^{3+} 的数目是 16[=4×4]个。Al^{3+} 呈八面体配位，即占据 O^{2-} 的密堆积中的八面体空隙。

根据正离子占据空隙位置的不同，可以把组成为 AB_2O_4 的化合物分为常式尖晶石和反式尖晶石两类。为了表明离子占据的空隙，$[A]_t$ 表示 A 离子占四面体空隙，$[A]_o$ 表示 A 离子占八面体空隙。在常式尖晶石中，八面体空隙由三价正离子占据，四面体空隙由二价正离子占据。但在反式尖晶石中，四面体空隙由三价正离子占据，而部分八面体空隙则由二价正离子占据。

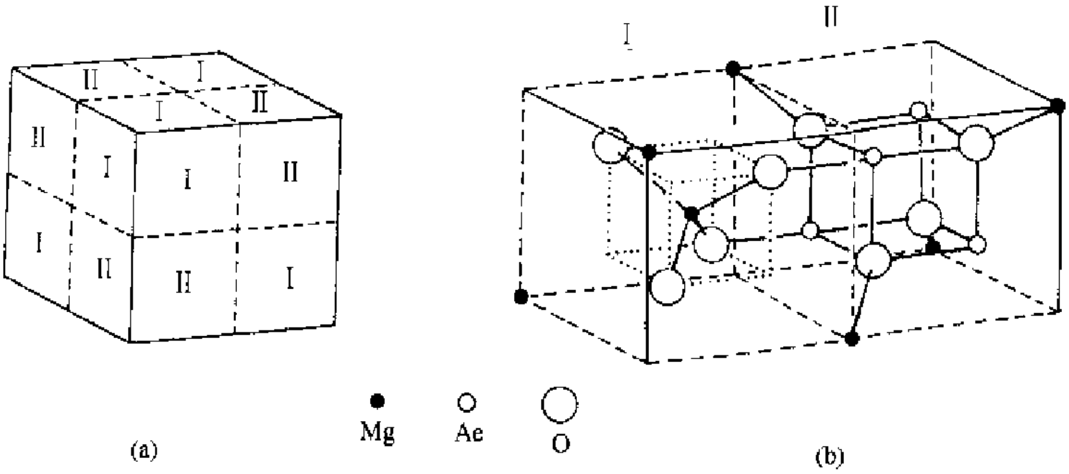


图 10.1.10　尖晶石的晶体结构

实际的例子表达如下：

常式尖晶石：$[Mg^{2+}]_t[Al_2^{3+}]_oO_4$，$[Mg^{2+}]_t[Ti_2^{3+}]_oO_4$，$[Co^{2+}]_t[Co_2^{3+}]_oO_4$

反式尖晶石：$[Fe^{3+}]_t[Mg^{2+}Fe^{3+}]_oO_4$，$[Fe^{3+}]_t[Fe^{2+}Fe^{3+}]_oO_4$，$[In^{3+}]_t[Mg^{2+}In^{3+}]_oO_4$

表 10.1.7 列出一些常式尖晶石型和反式尖晶石型的化合物及其立方晶胞参数。

表 10.1.7　常式尖晶石型和反式尖晶石型的化合物及其立方晶胞参数

常式尖晶石型		反式尖晶石型	
化合物	a/pm	化合物	a/pm
$MgAl_2O_4$	808.00	$MgFe_2O_4$	838.9
$CoAl_2O_4$	810.68	$MgIn_2O_4$	881
$CuCr_2S_4$	962.9	$MgIn_2S_4$	1070.8
Cu_3Se_4	1035.7	Fe_3O_4	839
$CuCr_2Te_4$	1105.1	$TiMg_2O_4$	844
$GeCo_2O_4$	831.8	$SnZn_2O_4$	870
Co_3O_4	808.3	$TiZn_2O_4$	846.7
WNa_2O_4	899		

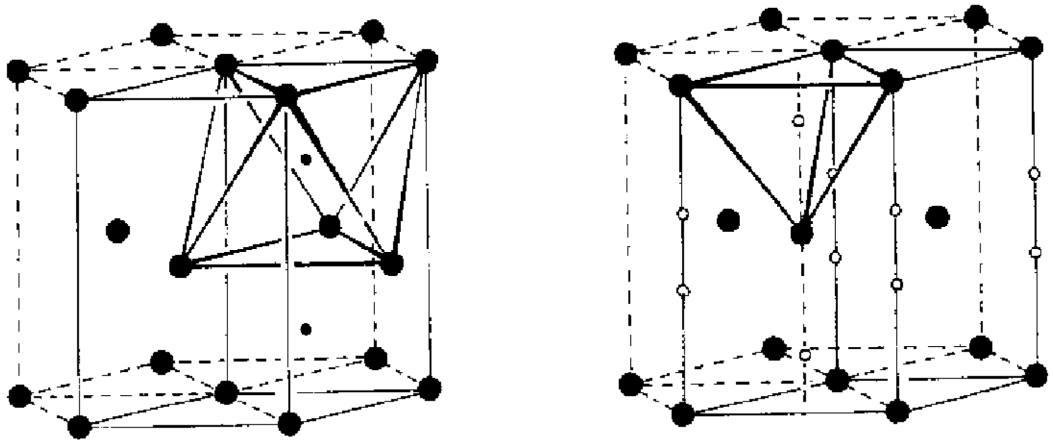
10.2　六方最密堆积和有关化合物的结构

10.2.1　六方最密堆积(hcp)的结构

许多金属元素的晶体结构可看作由等径圆球进行六方最密堆积形成。这种结构为简单六方点阵型式，空间群为 D_{6h}^4-$P6_3/mmc$。六方晶胞中包含两个原子，它们的坐标位置为 0,0,0；$\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{2}$。

在 hcp 结构中，有两种空隙：八面体空隙和四面体空隙。它们在晶胞中的位置如图 10.2.1

所示，hcp 中空隙的数目和 ccp 中相同，但是空隙的分布和连接方式则和 ccp 中不同。在 hcp 中八面体共面连接成长链状；两个四面体也共面连接。这样两个四面体空隙的中心彼此相隔很近，不可能同时都放其他原子。一些结构属于 hcp 型式的元素及其晶胞参数列于表 10.2.1 中。



(a)　　　　(b)

图 10.2.1　hcp 结构中的空隙位置，图中细实线是晶胞的棱边

(a) 八面体空隙，(b) 四面体空隙

表 10.2.1　结构属于 hcp 型式的元素及其晶胞参数

元素	a/pm	c/pm	元素	a/pm	c/pm
Be	228.7	358.3	α-Nd	365.8	1179.9
β-Ca	398	652	Ni	265	433
Cd	297.9	561.8	Os	273.5	431.9
α-Co	250.7	406.9	α-Pr	367.3	1183.5
γ-Cr	272.2	442.7	Re	276.1	445.8
Dy	359.25	565.45	Ru	270.4	428.2
Er	355.90	559.2	α-Sc	330.80	526.53
Gd	363.15	577.7	α-Sm	362.1	2625
He	357	583	β-Sr	432	706
α-Hf	319.7	505.8	Tb	359.90	569.6
Ho	357.61	561.74	α-Ti	295.0	468.6
α-La	377.0	1215.9	α-Tl	345.6	552.5
Li	311.1	509.3	Tm	353.72	556.19
Lu	350.50	554.86	α-Y	364.51	573.05
Mg	320.9	521.0	Zn	266.5	494.7
Na	365.7	590.2	α-Zr	323.2	514.7

10.2.2　六方硫化锌的结构

六方硫化锌(Wurtzite)的结构是 S 原子作六方最密堆积，Zn 原子占据其中一半的四面体空隙形成，晶体所属的空间群为 C_{6v}^4-$P6_3mc$，原子在晶胞中占据的坐标位置为：

S	2(*b*)	0,0,0;	$\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{2}$
Zn	2(*a*)	$0,0,\frac{3}{8}$;	$\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{7}{8}$

晶体结构示于图 10.2.2 中。Zn 和 S 都是按四面体的方式成键，键型介于共价键和离子键之间，和立方硫化锌的情况相同。

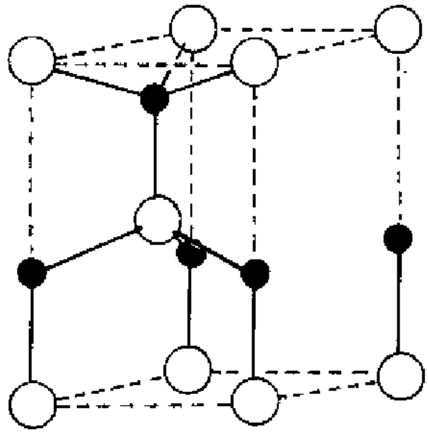


图 10.2.2 六方硫化锌的结构

许多二元化合物的结构属六方硫化锌型。表 10.2.2 列出一些六方硫化锌型的化合物及其六方晶胞参数。

表 10.2.2 一些六方硫化锌型化合物及其六方晶胞参数

化合物	*a*/pm	*c*/pm	化合物	*a*/pm	*c*/pm
AgI	458.0	749.4	MgTe	454	739
AlN	311.1	497.8	MnS	397.6	643.2
BeO	269.8	437.9	MnSe	412	672
CdS	413.48	674.90	MnTe	408.7	670.1
CdSe	430.9	702.1	SiC	307.6	504.8
CuH	289.3	461.4	ZnO	324.95	520.69
GaN	318.0	516.6	ZnS	381.1	623.4
InN	353.3	569.3	ZnSe	398	653
			ZnTe	427	699

10.2.3 NiAs 和有关化合物的结构

NiAs 的结构是 As 原子作六方最密堆积，Ni 原子占据全部八面体空隙中形成。晶体所属的空间群为 C_{6v}^4-$P6_3mc$。在 NiAs 结构中，As 和 Ni 的配位情况不同。Ni 原子的周围有 6 个按八面体排列的 As 原子，As 原子周围有 6 个按三方柱体排列的 Ni 原子。NiAs 的结构可分别将晶胞原点放在 As 原子中心或 Ni 原子中心两种方式来表达，并可从中更好地理解 NiAs 晶体所具有的特性。

晶胞的原点放在 As 原子的中心上，如图 10.2.3(a)所示，As 原子和 Ni 原子的坐标分别

为：

$$\text{As}\quad 2(b)\quad 0,0,0;\ \frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{2}$$

$$\text{Ni}\quad 2(a)\quad \frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{4};\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{3}{4}$$

晶胞的原点放在 Ni 原子的中心上，如图 10.2.3(b)所示，As 原子和 Ni 原子的坐标分别为：

$$\text{As}\quad 2(b)\quad \frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{4};\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{3}{4}$$

$$\text{Ni}\quad 2(a)\quad 0,0,0;\ 0,0,\frac{1}{2}$$

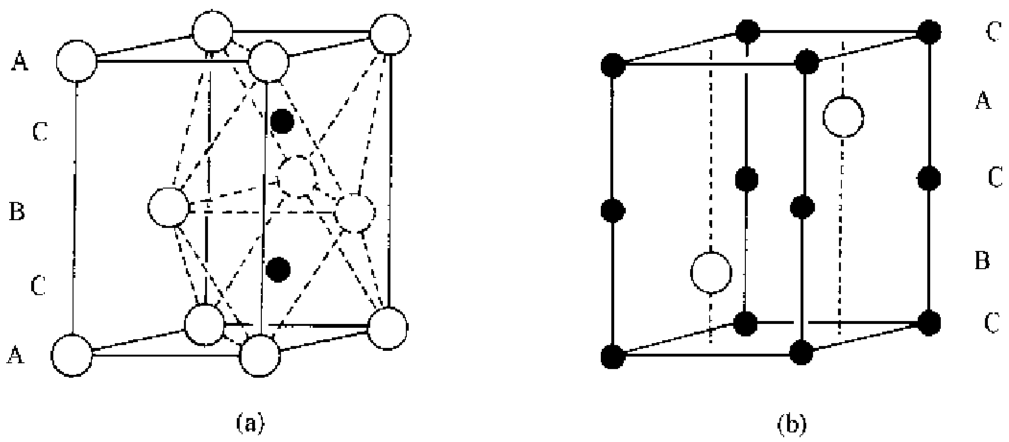


图 10.2.3 NiAs 的结构

(a) 晶胞原点放 As 原子，(b) 晶胞原点放 Ni 原子

(图中大白球为 As 原子，小黑球为 Ni 原子，虚线圆为晶胞外的球)

从图 10.2.3(a)可以看出，在 NiAs 结构中，Ni 原子周围 6 个 As 原子形成的配位八面体以共面连接成长链，沿 c 轴延伸。Ni 原子间的距离为 $\frac{c}{2}=\frac{503.4\,\text{pm}}{2}=251.7\,\text{pm}$，这一数值和金属镍中 Ni 原子间的距离相当。NiAs 为半金属晶体，这种性质和它的这种结构有着密切的关系。NiAs 结构的轴率 $c/a=503.4\,\text{pm}/361.9\,\text{pm}=1.39$，这一数值比不变形等径圆球 hcp 的理论值 1.633 要小很多，也说明 Ni 原子间金属键的因素较多，离子键的因素较少，即正离子间的推斥力较少。

从图 10.2.3(b)可以看出，在 NiAs 结构中，Ni 原子排列形成 4 个三方柱体空隙，其中两个被 As 原子占据，还有两个是空的。结构中存在的较大空隙常常可以被其他原子占有而影响它的组成。NiAs 型结构的化合物的组成容易在一定的范围内改变。Ni_2In 的结构可看作晶胞中 4 个 Ni 原子，其中 2 个 Ni 原子形成的 4 个三方柱体空隙中，2 个由 In 占据，还有 2 个被 Ni 占据。

许多过渡金属和 As，Sb，Bi，Sn，S，Se，Te 等元素形成的化合物具有 NiAs 型结构。表 10.2.3列出一些 NiAs 型结构的化合物及其晶胞参数值。

表 10.2.3 一些 NiAs 型结构的化合物及其晶胞参数值

化合物	a/pm	c/pm	化合物	a/pm	c/pm
AuSn	432.3	552.3	NiSn	404.8	512.3
CoS	337.4	518.7	NiTe	398	538
CrSb	413	551	PdSb	407.8	559.3
CrSe	371	603	PdSn	411	544
CrTe	393	615	PdTe	415.2	567.2
CuSb	387.4	519.3	PtBi	431.5	549.0
CuSn	419.8	509.6	PtSb	413	548.3
FeSb	407.2	514.0	PtSn	411.1	543.9
FeSe	361.7	588	RhBi	407.5	566.9
IrSb	398.7	552.1	RhSn	434.0	555.3
IrSn	398.8	556.7	RhTe	399	566
MnAs	372.4	570.6	ScTe	412.0	674.8
MnBi	427	615	TiAs	364	615
MnSb	415	578	TiS	329.9	638.0
MnTe	408.7	670.1	TiSe	357.22	620.5
NiAs	361.9	503.4	VS	333	582
NiBi	407.0	535	VSe	366	595
NiS	343.92	534.84	VTe	394.2	612.6
NiSb	394.2	515.5	ZrTe	395.3	664.7
NiSe	366.13	535.62			

10.2.4 CdI_2 和有关化合物的结构

hcp 的结构是密堆积层作 ABABAB…的次序进行堆积形成。在堆积层之间形成八面体空隙,如图 10.2.3(a)所示。NiAs 的结构是 As 原子按 hcp 排列,Ni 原子占据全部八面体空隙。CdI_2 的结构是 I 原子按 hcp 排列,Cd 原子有序地占据其中一半的空隙,有序的方式是平行堆积层中一层的八面体空隙全部由 Cd 占据,另一层全部空着,图 10.2.4(a)示意地表示出这种结构型式,图 10.2.4(b)则示出 CdI_2 的晶胞结构。

若用简单字母表达这种层型的结构,常以大写字母 A、B、C 代表大的负离子堆积层的相对位置,小写 a,b,c 代表小的正离子所处的八面体空隙层的相对位置,以□代表空的八面体空隙层,CdI_2 的结构可表达为:

$$\underline{\mathrm{A\,c\,B}\,\square}\ \mathrm{A\,c\,B}\,\square\ \mathrm{A\,c\,B}\,\square\ \mathrm{A}\cdots$$

已知有 50 多种化合物的结构为 CdI_2 型,其中包括由 I^-,Br^-,OH^- 和二价金属离子,以及 S^{2-},Se^{2-},Te^{2-} 和四价金属离子所组成。表 10.2.4 列出一些 CdI_2 型结构的化合物及其晶胞参数值。

$CdCl_2$ 的结构和 CdI_2 很相似,差别在于 Cl^- 是按 ccp 方式排列。$CdCl_2$ 的结构可表达为:

$$\underline{\mathrm{A\,c\,B}\,\square\ \mathrm{C\,b\,A}\,\square\ \mathrm{B\,a\,C}\,\square}\ \mathrm{A}\cdots$$

在 CdI_2 结构中,大的 I^- 容易被极化,共价键在结构中占优势。一些金属卤化物、硫属化合

物和氢氧化物常采用CdI_2型结构。表 10.2.4 列出若干CdI_2型结构的化合物及其六方晶胞参数。

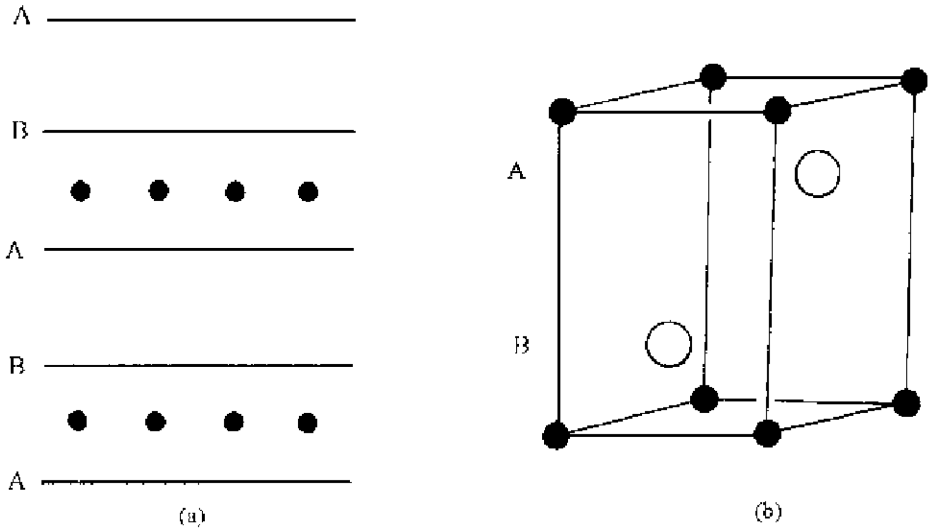


图 10.2.4 CdI_2的结构

(a) 层型结构示意图；(b) 晶胞结构(图中大白球为 I 原子，小黑球为 Cd 原子)

表 10.2.4 一些CdI_2型结构的化合物及其晶胞参数

化合物	a/pm	c/pm	化合物	a/pm	c/pm
CaI_2	448	696	ZnI_2	425	654
CdI_2	424	684	$IrTe_2$	393.0	539.3
$CoBr_2$	368	612	$NiTe_2$	386.9	530.8
CoI_2	396	665	$PdTe_2$	403.65	512.62
$FeBr_2$	374	617	PtS_2	354.32	503.88
FeI_2	404	675	$PtSe_2$	372.78	508.13
GeI_2	413	679	$PtTe_2$	402.59	522.09
$MgBr_2$	381	626	TiS_2	340.80	570.14
MgI_2	414	688	$TiSe_2$	353.56	600.41
$MnBr_2$	382	619	$TiTe_2$	376.4	652.6
MnI_2	416	682	$Ca(OH)_2$	358.44	489.62
PbI_2	455.5	697.7	$Cd(OH)_2$	348	467
$TiBr_2$	362.9	649.2	$Co(OH)_2$	373	464.0
$TiCl_2$	356.1	587.5	$Fe(OH)_2$	325.8	460.5
TiI_2	411.0	682.0	$Mg(OH)_2$	314.7	476.9
VBr_2	376.8	618.0	$Mn(OH)_2$	334	468
VCl_2	360.1	583.5	$Ni(OH)_2$	311.7	459.5
VI_2	400.0	667.0			

10.2.5 α-Al_2O_3 的结构

α-Al_2O_3 俗称刚玉(Corundum)，是重要的无机材料。由于它具有抗腐蚀、电绝缘性高、硬度高、耐热、导热性好等优良性能，使它有着广泛应用，如制作激光器、高压钠灯放电管、磨料、宝石等。

α-Al_2O_3 为三方晶系晶体，空间群为 D_{3d}^6-$R\bar{3}c$。六方晶胞参数为：$a=476.280$ pm，$c=1300.320$ pm(31 ℃)。因它为 R 心，原子坐标为：

$$\left(0,0,0;\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{2}{3};\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3}\right)+$$

Al：(12c)　$\pm\left(0,0,z;0,0,\frac{1}{2}+z\right)$，$z=0.352$

O：(18e)　$\pm\left(x,0,\frac{1}{4};\ 0,x,\frac{1}{4};\ \bar{x},\bar{x},\frac{1}{4}\right)$，$x=0.306$

在 α-Al_2O_3 结构中，O 作 hcp，Al 有序地填在八面体空隙之中。Al 的数目只有 O 的数目的 2/3，所以有 1/3 八面体空隙位置空缺。空缺的分布可从 Al 的排列来了解。在 O 的两个密置层间，Al 排列成由六元环组成的平面层，环中心为空缺位置，(如像层型石墨分子中 C 原子的排列)。空缺位置在晶胞中有序地分布，分为 C′，C″和 C‴三种情况，如图 10.2.5 所示。

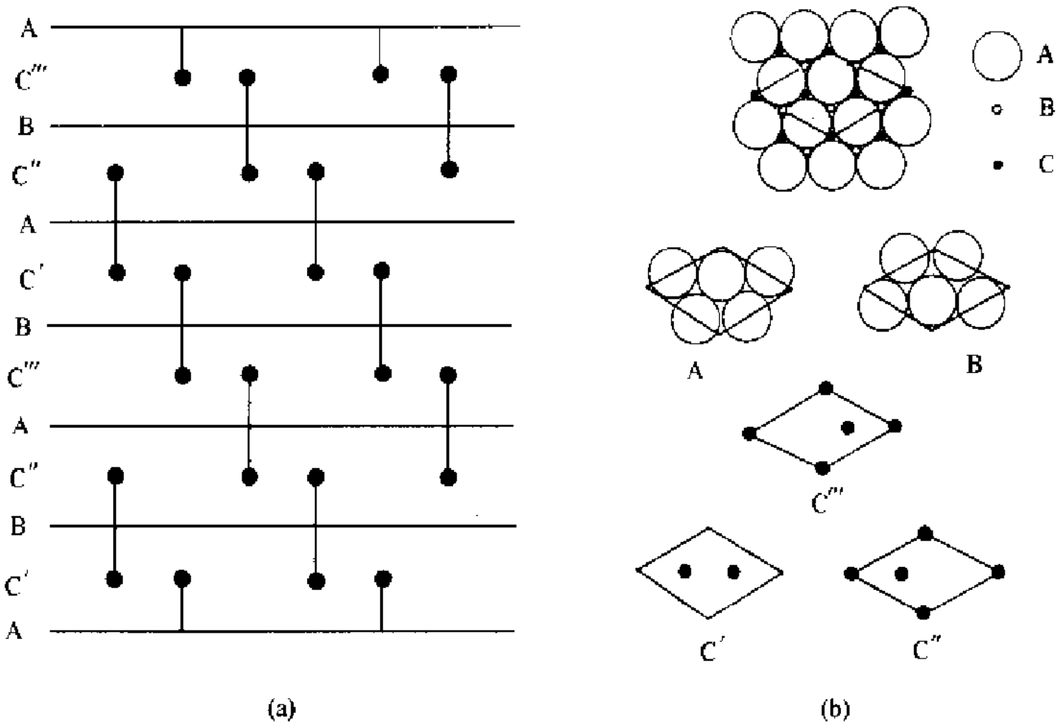


图 10.2.5　α-Al_2O_3 的结构

(a) 垂直三重轴的 O 堆积层和 Al 的分布示意图(黑球为 Al，连线表示配位八面体共面连接)；

(b) 垂直三重轴各层中晶胞内原子分布(大球代表 O 原子，黑球代表 Al 原子)

相邻两层 Al 占据的水平位置相同，Al 的 O 配位八面体共面连接，为了表示这种结构，图中用垂直线将这两个 Al 连接在一起。

若干三价金属氧化物采用刚玉型的结构。表 10.2.5 列出这些化合物及其晶胞参数。

表 10.2.5 刚玉型结构的化合物

化合物	a/pm	c/pm	化合物	a/pm	c/pm
α-Al_2O_3	476.3	1300.3	Rh_2O_3	511	1382
Cr_2O_3	495.4	1358.4	Ti_2O_3	514.8	1363
α-Fe_2O_3	503.5	1375	V_2O_3	510.5	1444.9
α-Ga_2O_3	497.9	1342.9			

10.2.6 金红石的结构

金红石(TiO_2,rutile)为四方晶系晶体,空间群为 D_{4h}^{14}-$P4_2/mnm$。四方晶胞参数为:

$$a=459.366\,\text{pm},\ c=295.868\,\text{pm}\ (298\text{K})$$

原子坐标为:

Ti: (2a) $0,0,0;\ \frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$

O: (4f) $\pm\left(x,x,0;\ \frac{1}{2}+x,\frac{1}{2}-x,\frac{1}{2}\right)$ $x=0.30479$

在金红石结构中,Ti 原子处在变形的 O 原子八面体,Ti—O 距离有 4 个较近,为 194.85 pm;2 个较远,为 198.00 pm,TiO_6 八面体沿着 c 轴共边连接成链,如图 10.2.6(a)所示。这些链再共顶点连接成晶体,如图 10.2.6(b)所示。

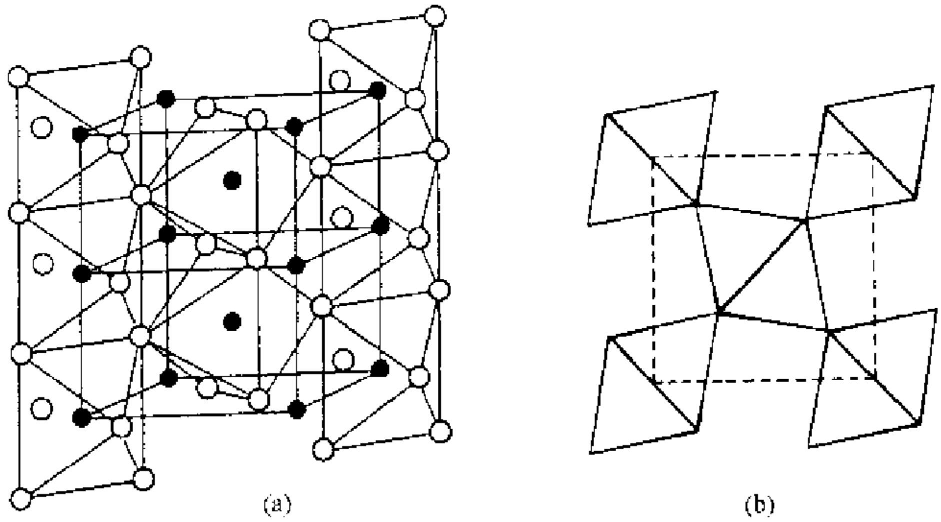


图 10.2.6 金红石的结构

(a) TiO_6 八面体连接成长链;(b) 沿 c 轴看 TiO_6 八面体长链间共顶点连接

金红石的结构也可近似地看作 O 原子作 hcp,堆积层原子呈波浪形起伏排列,层和(100)面也和(010)面平行,Ti 原子有序地占据其中一半八面体空隙位置。

许多四价金属的氧化物和二价金属的氟化物采用金红石型结构。表 10.2.6 列出部分金红石型结构的化合物及其四方晶胞参数。

表 10.2.6 金红石型结构的化合物及其晶胞参数

化合物	a/pm	c/pm	化合物	a/pm	c/pm
CrO_2	441	291	TaO_2	470.9	306.5
GeO_2	439.5	285.9	TiO_2	459.366	295.868
IrO_2	449	314	WO_2	486	277
β-MnO_2	439.5	286	CoF_2	469.5	318.0
MoO_2	486	279	FeF_2	469.7	330.9
NbO_2	477	296	MgF_2	462.3	305.2
OsO_2	451	319	MnF_2	487.3	331.0
PbO_2	494.6	337.9	NiF_2	465.1	308.4
RuO_2	451	311	PdF_2	493.1	336.7
SnO_2	473.7	318.5	ZnF_2	470.3	313.4

10.3 体心立方堆积和有关化合物的结构

10.3.1 体心立方堆积(bcp)的结构

在金属元素中，bcp 的结构是一种常见的结构型式。bcp 结构属于立方体心点阵，空间群为 O_h^9-$Im\bar{3}m$，这个空间群的原子坐标位置等效点系列于表 10.3.1 中。在晶胞中，原子处于 2(a) 位置。

表 10.3.1 O_h^9-$Im\bar{3}m$ 空间群原子位置的等效点系*

位置数目	Wyckoff 记号	位置对称性	等效点系的位置坐标 $\left(0,0,0;\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)+$
24	h	$mm2$	$0,y,y$　$0,\bar{y},y$　$0,y,\bar{y}$　$0,\bar{y},\bar{y}$　$y,0,y$　$y,0,\bar{y}$ $\bar{y},0,y$　$\bar{y},0,\bar{y}$　$y,y,0$　$\bar{y},y,0$　$y,\bar{y},0$　$\bar{y},\bar{y},0$
24	g	$mm2$	$x,0,\frac{1}{2}$　$\bar{x},0,\frac{1}{2}$　$\frac{1}{2},x,0$　$\frac{1}{2},\bar{x},0$　$0,\frac{1}{2},x$　$0,\frac{1}{2},\bar{x}$ $0,x,\frac{1}{2}$　$0,\bar{x},\frac{1}{2}$　$x,\frac{1}{2},0$　$\bar{x},\frac{1}{2},0$　$\frac{1}{2},0,\bar{x}$　$\frac{1}{2},0,x$
16	f	$3m$	x,x,x　$\bar{x},\bar{x},x$　$\bar{x},x,\bar{x}$　$x,\bar{x},\bar{x}$ $x,x,\bar{x}$　$\bar{x},\bar{x},\bar{x}$　$x,\bar{x},x$　$\bar{x},x,x$
12	e	$4mm$	$x,0,0$　$\bar{x},0,0$　$0,x,0$　$0,\bar{x},0$　$0,0,x$　$0,0,\bar{x}$
12	d	$\bar{4}m2$	$\frac{1}{4},0,\frac{1}{2}$　$\frac{3}{4},0,\frac{1}{2}$　$\frac{1}{2},\frac{1}{4},0$　$\frac{1}{2},\frac{3}{4},0$　$0,\frac{1}{2},\frac{1}{4}$　$0,\frac{1}{2},\frac{3}{4}$
8	c	$\bar{3}m$	$\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}$　$\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{4}$　$\frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{4}$　$\frac{1}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4}$
6	b	$4/mmm$	$0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}$　$\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$　$\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$
2	a	$m\bar{3}m$	$0,0,0$

* 只列出位置数目由 2 到 24 的 8 套。

在体心立方堆积中，空隙的形状和数目不同于 ccp 和 hcp，bcp 没有正多面体空隙，只有变形的多面体空隙如下：

a. 变形八面体空隙：其中心位置处于 6(*b*)，如图 10.3.1(a)所示。这是一个压扁的八面体，在 C 轴上从中心到顶点的距离为 $a/2$，比水平方向的距离 $a/\sqrt{2}$ 要短。空隙最短处能容纳小球的半径 r 和堆积球的半径 R 之比为 $r/R=0.154$。晶胞中这种八面体空隙数目为 6，相当于每个堆积球摊到 3 个。

b. 变形四面体空隙：其中心位置处于 12(*d*)，每个面上都有 4 个四面体的中心，如图 10.3.1(b)所示。这种空隙的 $r/R=0.291$，晶胞中这种空隙数目为 12，相当于每个堆积球摊到 6 个。

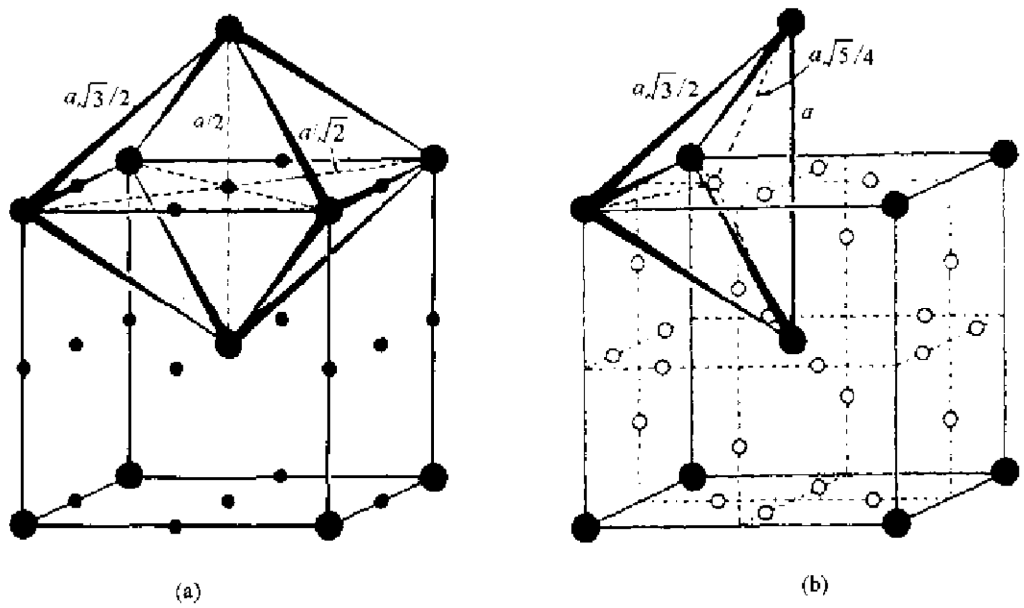


图 10.3.1 bcp 结构中的空隙位置

(a) 变形八面体空隙；(b) 变形四面体空隙

上述两种空隙在空间上是重复地加以利用的，即空间某一点不是只属于某个多面体所专有。由于划分方式不同，有时划入这个多面体，有时又划入另一个多面体。这些多面体共面连接，三角形面的中心位置的等效点系坐标列在表 10.3.1 中的 24(*h*)。这个位置和四面体空隙中心及八面体空隙中心位置相距较近。体心立方堆积中空隙分布特点，使得具有这种结构的化合物有着它的特性，将在后面予以讨论。

一些属于体心立方结构的元素及其晶胞参数列于表 10.3.2 中。

10.3.2 α-AgI 的结构和性质

α-AgI 是由 Ag^+ 和 I^- 组成的离子晶体。其结构为 I^- 离子作立方体心堆积，Ag^+ 统计地主要分布在表 10.3.1 中所列的 6(*b*)，12(*d*)，24(*h*)等位置附近，还有部分统计地分布在这些位置之间的通道中。α-AgI 的立方晶胞参数 $a=504$ pm。这样每个晶胞内为 2 个 Ag^+ 提供的主要位置及其和 I^- 的距离如下：

表 10.3.2 结构属于体心立方结构的元素及其晶胞参数

元素	a/pm	元素	a/pm	元素	a/pm
Ba	502.5	Mo	314.73	β-Th	411
γ-Ca	438	Na	429.06	β-Ti	330.7
δ-Ce	412	Nb	330.04	β-Tl	388.2
α-Cr	288.39	β-Nd	413	γ-U	347.4
Cs	606.7	γ-Np	352	V	302.40
Eu	457.8	β-Pr	413	W	316.496
α-Fe	286.65	ε-Pu	363.8	β-Y	411
K	524.7	Rb	560.5	β-Yb	444
γ-La	426	β-Sn	407	β-Zr	362
Li	350.93	γ-Sr	485		
δ-Mn	307.5	Ta	330.58		

6(b)位置：示于图 10.3.2 中的小黑球，它和 2 个 I^- 相距 252 pm；

12(d)位置：示于图 10.3.2 中的小白球，它和 4 个 I^- 相距 282 pm；

24(h)位置：示于图 10.3.2 中的带十字小球，它和 3 个 I^- 相距 267 pm.

Ag^+ 的这种统计分布的结构，使它在电场作用下能够进行迁移而导电。

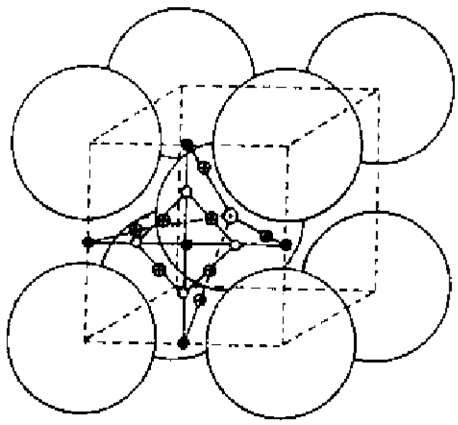


图 10.3.2 α-AgI 的结构

大球代表 I^-，体心的 I^- 的中心用带黑点的小球表示；Ag^+ 的位置分布在 6b(小黑球)、12d(小白球)和 24h(带十字的小球)

在不同的温度和压力下，AgI 的结构型式不同：低于 399 K 为 γ-AgI，属于立方 ZnS 型结构；在 399～409 K 为 β-AgI，属于六方 ZnS 型结构；超过 409 K，属于体心立方结构。在高压下，AgI 呈 NaCl 型结构。在室温下从水溶液中沉淀制得的 γ-AgI 共价键占优势，电导率很低。当温度升高，转变为 α-AgI 后，电导率迅速增加，α-AgI 的电导率要比 γ-AgI 约大一万倍，载流子主要是 Ag^+ 离子，成为一类重要的固体离子导电材料。

10.3.3 CsCl 及有关化合物的结构

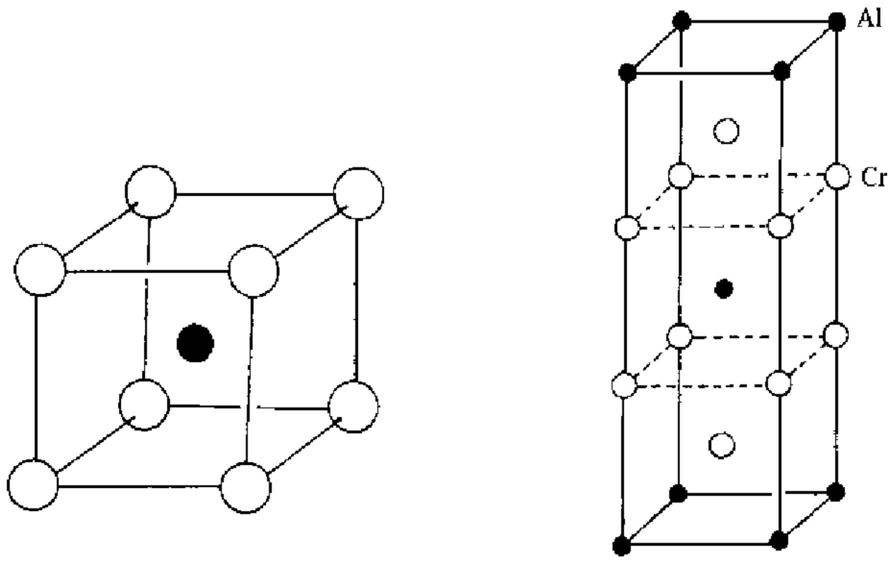
将体心立方晶胞中两个相同原子之一换成另一个原子，所形成的二元化合物的结构即为 CsCl 型的结构。这时晶胞顶点上的原子和体心中的原子已经不同，晶体为简单立方点阵，空间群为 O_h^1-$Pm\bar{3}m$。CsCl 结构示于图 10.3.3(a)中。

在 CsCl 型结构中，两种原子的配位都是由 8 个原子组成的立方体。由于配位数较高，这种结构型式适合于具有较大的离子半径的一价正离子和 Cl^-，Br^-，I^- 等负离子形成的离子化合物，以及二元金属间化合物。表 10.3.3 列出一些 CsCl 型结构的化合物及其立方晶胞参数。

表 10.3.3 CsCl 型结构的化合物及其晶胞参数

化合物	a/pm	化合物	a/pm	化合物	a/pm
AgCd	333	CsCl	412.3	NH_4Br	405.94
AgMg	328	CsI	456.67	NH_4I	437
AgZn	315.6	CuPd	298.8	NiAl	288.1
AuMg	325.9	CuZn	294.5	NiTi	301
AuZn	319	LiAg	316.8	SrTl	402.4
BeCo	260.6	LiHg	328.7	TlBi	398
BeCu	269.8	LiTl	342.4	TlBr	397
BePd	281.3	MgHg	344	TlCl	383.40
CaTl	384.7	MgSr	390.0	TlI	419.8
CoAl	286.2	MgTl	362.8	TlSb	384
CsBr	428.6	NH_4Cl	386		

一些金属间化合物的结构可看作由 CsCl 结构堆叠而成，例如 Cr_2Al 的结构可看作在 CsCl 型结构的 CrCl 单位的上部和下部再堆叠上二个晶胞形成，如图 10.3.3(b)所示。



(a) (b)

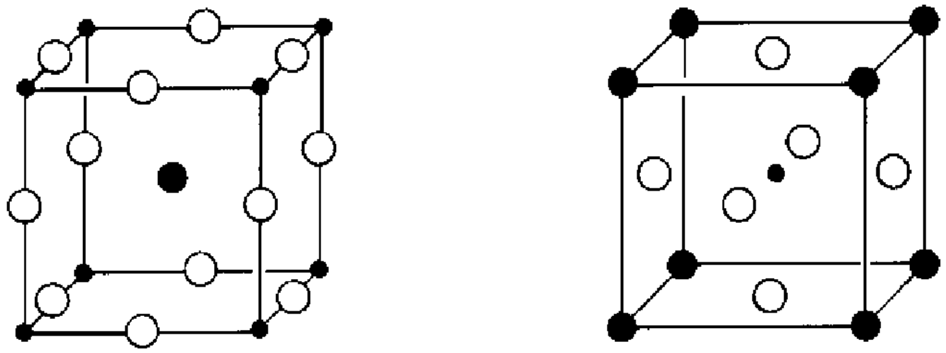
图 10.3.3 (a) CsCl 结构；(b) Cr_2Al 结构

10.4 钛酸钙及有关化合物的结构

10.4.1 钙钛矿的结构

钙钛矿(perovskite，$CaTiO_3$)是钛酸钙矿物的名称，钙钛矿型的结构涉及许许多多无机晶体材料。深入了解钙钛矿的结构及其变化情况，对研究和开发无机功能材料将会起重大的作用。

$CaTiO_3$ 的结构比较简单，它的理想的立方晶系的晶体可看作小的 Ti^{4+} 处于立方晶胞的顶点，大的 Ca^{2+} 处于晶胞的中心，O^{2-} 处在晶胞棱边的中心点上，如图 10.4.1(a)所示。每个 Ti^{4+} 周围有 6 个 O^{2-} 配位，呈正八面体形。每个 Ca^{2+} 周围有 12 个 O^{2-} 配位，呈立方八面体形，这种配位型式和立方最密堆积中每个堆积球周围的配位情况是相同的。若将晶胞原点移到 Ca^{2+} 上，Ca^{2+} 和 O^{2-} 一起有序地按立方最密堆积排列，形成面心立方晶胞，Ti^{4+} 有序地占据晶胞的中心点，即八面体空隙之中，而其他 3 个均有 Ca^{2+} 参加的八面体空隙，不被占据，如图 10.4.1(b)所示。钙钛矿晶体所属的空间群为 O_h^1-$Pm\bar{3}m$。



(a) (b)

图 10.4.1 钙钛矿($CaTiO_3$)的结构

(a) 晶胞原点为 Ti^{4+}(A 型)；(b) 晶胞原点为 Ca^{2+}(B 型)

(大黑球为 Ca^{2+}，小黑球为 Ti^{4+}，白球为 O^{2-})

钙钛矿型化合物的通式为 ABX_3，A 和 B 为正离子，X 为负离子。已知有许多成分不同的化合物采用理想的立方晶系和变形的非立方晶系的结构。从结构的几何关系来分析，理想的立方晶胞的边长和离子半径之间应有下列关系：

$$r_A+r_x=\sqrt{2}(r_B-r_x)$$

但是实际上这个关系，可容许有一定程度的变化，关系式可表达为：

$$r_A+r_x=t\sqrt{2}(r_B+r_x)$$

式中 t 称为容忍因子，其范围在 0.8～1.0 之间。如果 t 值超出这个范围，就会发生变形，成为其他晶系的晶体。表 10.4.1 列出一些具有钙钛矿型结构的化合物及其立方晶胞参数。

表 10.4.1 钙钛矿型结构的化合物及其立方晶胞参数

化合物	a/pm	化合物	a/pm	化合物	a/pm
$AgZnF_3$	398	$KCdF_3$	429.3	$SmCrO_3$	381.2
$BaCeO_3$	439.7	$KCoF_3$	406.9	$SmFeO_3$	384.5
$BaFeO_3$	401.2	$KFeF_3$	412.2	$SmVO_3$	389
$BaMoO_3$	404.04	$KMgF_3$	397.3	$SrFeO_3$	386.9
$BaPbO_3$	427.3	$KMnF_3$	419.0	$SrHfO_3$	406.9
$BaSnO_3$	411.68	$KTaO_3$	398.85	$SrMoO_3$	397.51
$BaTiO_3$	401.18	$LiBaF_3$	399.6	$SrSnO_3$	403.34
$BaZrO_3$	419.29	$LiBaH_3$	402.3	$SrTiO_3$	390.51
$CaSnO_3$	392	$LiWO_3$	372	$SrZrO_3$	410.1
$CaTiO_3$	384	$NaAlO_3$	373	$TaSnO_3$	388.0
$CaVO_3$	376	$NaWO_3$	386.22	$TlCoF_3$	413.8
$CaZrO_3$	402.0	$RbCaF_3$	445.2	$TlIO_3$	451.0
$CsCaF_3$	452.2	$RbCoF_3$	406.2	$YCrO_3$	376.8
$CsCdF_3$	520	$RbMnF_3$	425.0	$YFeO_3$	378.5
$CsPbBr_3$	587.4	$SmAlO_3$	373.4	$MgCNi_3$	381.2
$EuTiO_3$	390.5	$SmCoO_3$	375		

表 10.4.1 中所列仅是大量钙钛矿型结构化合物的一小部分，例如将稀土元素的 La 置换 Sm，又可获得一系列相同结构的化合物。鉴于钙钛矿型化合物存在的广泛性，关于它的结构再作几点说明如下：

a. A 和 B 正离子的大小

在结构中，A 是大的正离子，由于它要和负离子 O^{2-} 或 F^- 作立方最密堆积，所以 A 的大小应和 O^{2-}、F^- 的大小相当，A 离子的半径范围在 100～140 pm 之间。B 是小的离子，处在八面体配位之中，B 离子的半径范围应在 45～75 pm 之间。

b. A 和 B 正离子的电价

对于钙钛矿型的氧化物，A 和 B 正离子并不限于二价和四价，可以是一价和五价（如 $KNbO_3$）、三价和三价（如 $LaCrO_3$），还可以由混合离子组成满足其正电价和负电价平衡即可，例如 $(K_{0.5}La_{0.5})TiO_3$，$Sr(Ga_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ 以及 $(Ba_{0.5}K_{0.5})(Ti_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ 等等。

c. 钙钛矿是一种复杂的氧化物，而不是钛酸盐

从图 10.4.1 关于 $CaTiO_3$ 的结构来看，晶体中并不存在独立 $(TiO_3)^{2-}$ 这样的个体，而是每个 Ti^{4+} 都和 6 个 O^{2-} 形成八面体配位，它们共顶点连接成三维无限的骨架，Ca^{2+} 处于其中的立方八面体孔隙之中。所以将 $CaTiO_3$ 和 $CaCO_3$ 进行对比，$CaCO_3$ 中存在 CO_3^{2-}，是名副其实的碳酸盐，而 $CaTiO_3$ 中不存在 TiO_3^{2-} 离子，称它为钛酸钙只有经验化学式上的意义。

d. 组成不限于氧化物和卤化物

$MgCNi_3$ 用粉末中子衍射法测出晶体结构为钙钛矿型，它具有超导性，临界温度为 8 K。

10.4.2 钛酸钡的结构

$BaTiO_3$ 及其和 $PbTiO_3$、$PbZrO_3$、$CaTiO_3$ 等共同组成的混晶固溶体：(Ba，Sr，Pb，Ca)(Ti，

$Zr,Sn)O_3$;是目前使用最普遍的重要铁电材料。

$BaTiO_3$ 在不同的温度区间，晶体稳定存在的相结构不同、对称性不同、因而具有不同的物理性质。表 10.4.2 列出在不同的温度区间 $BaTiO_3$ 的结构和性质。图 10.4.2 示出它们的结构。

表 10.4.2　$BaTiO_3$ 在不同温度区间的结构和性质

	393 K 以上	278～393 K	193～278 K	193 K 以下
晶系	立方	四方	正交	六方
空间群	O_h^1-$Pm\bar{3}m$	C_{4v}^1-$P4mm$	$C_{2v}^{14}-Amm2$	D_{6h}^4-$P6_3/mmc$
晶胞参数/pm	$a=401.18$	$a=399.47$ $c=403.36$	$a=399.0$ $b=566.9$ $c=568.2$	$a=573.5$ $c=1405$
原子坐标参数	Ba:(1a) 0,0,0 Ti:(1b) $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ O:(3d) $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0$	Ba:(1a) 0,0,0 Ti:(1b) $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0.512$ O(1):(1b) $\frac{1}{2},\frac{1}{2},0.023$ O(2):(2c) $\frac{1}{2},0,0.486$	Ba:(2a)0,0,z (z=0) Ti:(2b)$\frac{1}{2}$,0,z (z=0.510) O(1):(2a) 0,0,z (z=0.490) O(2):(4e) $\frac{1}{2}$,y,z (y=0.253 z=0.237)	Ba(1):(2b)0,0,$\frac{1}{4}$; Ba(2):(4f)$\frac{1}{3},\frac{2}{3}$,z(z=0.097) Ti(1):(2a)0,0,0; Ti(2):(4f)$\frac{1}{3},\frac{2}{3}$,z(z=0.845) O(1):(6h)x,2x,$\frac{1}{4}$(x=0.522); O(2):(12k)x,2x,z(x=0.836 z=0.076)
物性	无铁电性	铁电晶体	铁电晶体	无铁电性
结构(图 10.4.2 中序号)	(a)	(b)	(c)	(d)

$BaTiO_3$ 在高于 393 K，晶体属立方晶系，钙钛矿型结构，如图 10.4.2(a)，晶体具有对称中心对称性，因而无铁电性。

在 278～393 K 区间，$BaTiO_3$ 为四方晶系晶体，C_{4v}点群。四方晶胞沿 c 轴拉长，轴率 $c/a=1.01$，四方钛酸钡结构中 Ti^{4+} 离开体心中心，沿 c 轴上移；O 原子分成两套，O(1)也沿 c 轴上移，O(2)沿 c 轴下移，如图 10.4.2(b)。图中原子上的箭头是为了标明原子位移方向，更清楚地了解它的结构。由于 Ti^{4+} 和 O^{2-} 相对于钙钛矿型结构进行位移，破坏了 TiO_6 基团的正八面体构型，负离子重心和正离子重心已不重合，这反映在它的物理性质上出现自发极化现象，而极化的大小和温度有关(即热电效应)，也和压力有关(即压电效应)。四方 $BaTiO_3$ 晶体成为重要的铁电材料的内部结构根源就在于自发极化效应。

在 193～278 K 温度区间，$BaTiO_3$ 晶体内部原子进一步位移，形成 C_{2v}点群、正交晶系晶体，如图 10.4.2(c)所示。这种 C_{2v}点群的晶体，也和 C_{4v}点群一样具有自发极化效应，是铁电晶体。

在低于 193 K 时，$BaTiO_3$ 形成六方晶系晶体。它的结构可以看作 O^{2-} 和 Ba^{2+} 一起共同组成密堆积层，层间相对位置按 ABCACB 次序堆积。Ti^{4+} 处于没有 Ba^{2+} 参加而纯由 O^{2-} 形成的

八面体空隙中，如图 10.4.2(d)所示。在这种堆叠中，A 层上下相邻层的相对位置相同，类似于 hcp 的结构，这使 Ti^{4+} 八面体配位有 2/3 呈共面排列，形成 Ti_2O_9 基团，Ti—Ti 间距离为 267 pm，图中用线加以连接表示。这个中心对称的点群的晶体无铁电性。

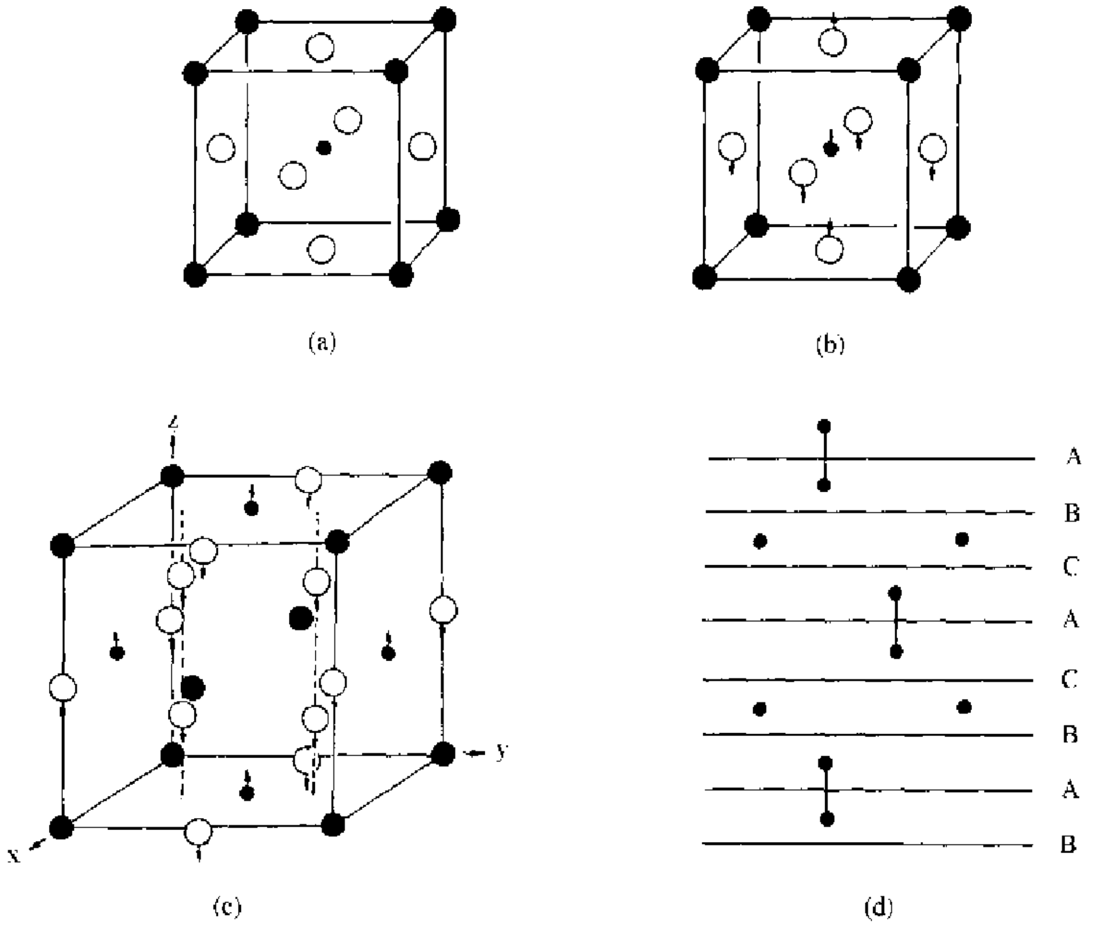


图 10.4.2 $BaTiO_3$ 的结构

(a) 立方晶系；(b) 四方晶系；(c) 正交晶系；(d) 六方晶系

(大白球代表 O^{2-}，大黑球代表 Ba^{2+}，小黑球代表 Ti^{4+})

10.4.3 钙钛矿型超导体

许多氧化物超导体的晶体结构，可从钙钛矿型结构出发，将晶胞以不同方式进行堆叠，将原子加以置换、位移和空缺等方式形成。

1. La_2CuO_4 的结构

$(La,M)_2CuO_4$ 是第一个被发现的氧化物超导体。它具有 K_2NiF_4 型结构，如图 10.4.3(a) 所示。这个结构可看作具有图 10.4.1(b)所示的钙钛矿型结构的 B 型晶胞的 $LaCuO_3$ 单位为中心部分，在其上下各堆叠上一个去掉底层的 A 型晶胞。这种晶体为四方晶系，空间群为 D_{4h}^{17}-$I4/mmm$。在这结构中 Cu 为八面体配位(图中为小黑球)，La 的配位数为 9(图中为大黑球)。CuO_6 配位八面体共顶点连接成无限的层状结构。

2. $YBa_2Cu_3O_6$ 和 $YBa_2Cu_3O_7$ 的结构

这两个化合物都是高温超导体，结构相似，分别示于图 10.4.3(b)和(c)中。由图可见，它们的结构可看作由钙钛矿型的结构通过堆叠，原子置换原子位移和原子空缺而得。在结构中 CuO_5 四方锥利用底面 4 个顶点共顶点连接成层。每个 CuO_5 四方锥的锥顶原子再分别和 CuO_2 直线和 CuO_4 四方平面共顶连接。由于四方锥连接时的扭曲，O 原子和 Cu 原子不共平面，因而降低结构对称性，使晶体成为正交晶系。实验测定 $YBa_2Cu_3O_7$ 属正交晶系，晶胞参数为 $a=381.7$ pm，$b=388.2$ pm，$c=1167.1$ pm. c 轴的轴长大约等 a 轴的3 倍。

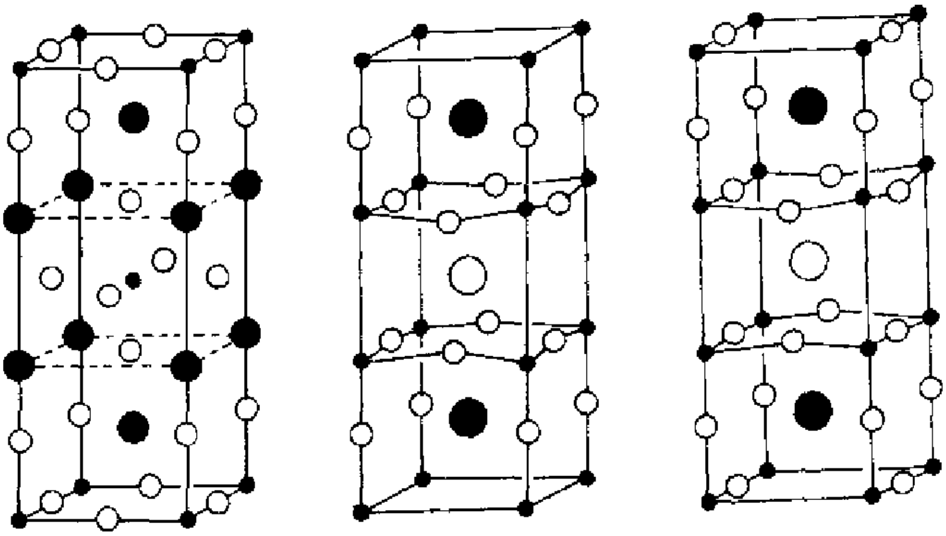


图 10.4.3　3 种钙钛矿型氧化物超导体的结构

(a) La_2CuO_4；(b) $YBa_2Cu_3O_6$；(c) $YBa_2Cu_3O_7$

(图中小白球为 O，小黑球为 Cu，其他可从化学式判别)

10.4.4 ReO_3 及有关化合物的结构

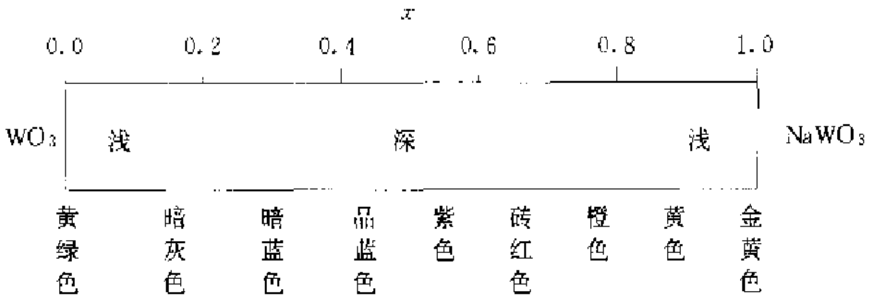
1. ReO_3 的结构

ReO_3 的结构是以 ReO_6 八面体基团共用顶点而连接成的三维骨架，在其中 12 个 O 原子形成大的空隙，不被其他原子占据，如图 10.4.4(a)所示。ReO_3 的结构也可看作钙钛矿型结构中将全部钙原子除去后剩余的骨架结构。ReO_3 所属的空间群为 O_h^1-$Pm\bar{3}m$，，和钙钛矿相同。一些三价金属的氟化物和六价金属的氧化物属于 ReO_3 型结构，其立方晶胞参数如下：

MoF_3	389.85 pm	TaF_3	390.12 pm
NbF_3	390.3 pm	UO_3	415.6 pm
ReO_3	373.4 pm		

2. Na_xWO_3 的结构

WO_3 由于它容易变价以及在其结构中有大的空隙适合于接纳其他原子，所以容易制得组成可变的化合物 M_xWO_3($0<x<1$)，M 通常为 Na 或 K，M 也可以是 Ca，Sr，Ba，Al，In，Tl，Sn，Pb，Cu，Ag，Cd，稀土元素以及 H^+ 和 NH_4^+ 等，其结构如图 10.4.4(b)所示，M 不完全占据晶胞中心的大空隙中。对 Na_xWO_3 体系，Na^+进入空隙，部分 W 价态降低，形成混合价态化合物，电导性随占据参数 x 增加而增强，颜色发生改变，色调和深浅随着 x 值的变化情况如下图所示。



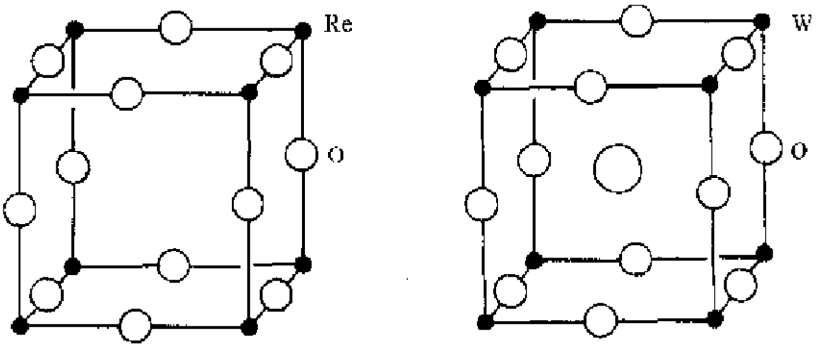


图 10.4.4 (a) ReO_3 的结构；(b) Na_xWO_3 的结构(中心大球代表 Na^+)

参考文献

[1] Galasso F S. *Structure and Properties of Inorganic Solids*. Oxford: Pergamon, 1970

[2] Wells A F. *Structural Inorganic Chemistry*. 5th ed. Oxford: Oxford University Press, 1984

[3] Mak T C W, and Zhou G-D. *Crystallography in Modern Chemistry: A Resource Book of Crystal Structures*. New York: Wiley, 1992

[4] Yanagida H, Koumoto K, and Miyayama M. *The Chemistry of Ceramics*. 2nd ed. Chichester: Wiley, 1996

[5] Vainshtein B K, Fridkin V M, and Indenbom V L. *Structures of Crystals*. 2nd ed. Berlin: Springer Verlag, 1995

[6] Buchanan R C, and Park T. *Materials Crystal Chemistry*. New York: Marcel Dekker, 1997

[7] West A R. *Basic Solid State Chemistry*. 2nd ed. New York: Wiley, 1999

[8] Hyde B G, and Andersson S. *Inorganic Crystal Structures*. New York: Wiley, 1989

[9] Cheetham A K, and Day P (eds). *Solid State Chemistry: Techniques*. New York: Oxford University Press, 1987

[10] Cheetham A K, and Day P (eds). *Solid State Chemistry: Compounds*. New York: Oxford University Press, 1991

[11] Rao C N R, and Raveau. *Transition Metal Oxides: Structure, Properties, and Synthesis of Ceramic Oxides*. 2nd ed. New York: Wiley-VCH, 1998

第Ⅲ部分
元素结构化学选论

每个元素都有丰富和具特色的结构化学。在这一部分，我们选择了氢、硼、碳和硅、氮和磷、氧和硫等主族元素，分章讨论它们的结构化学。至于金属原子簇化合物的新发展，则在最后一章予以介绍。

第十一章 氢的结构化学

11.1 氢的成键类型

氢是元素周期表中的第一个元素，核中质子数为1，核外只有1个电子，基态时该电子处在1s轨道上，没有内层轨道和电子。H原子可以失去1个电子成H^+，如同其他IA族元素；H也可以获得1个电子成H^-，使价层轨道全充满，有如ⅦA族元素；它也可以看作价层轨道为半充满的原子，如ⅣA族元素。由于这个原因，H在元素周期表中的位置可以放在IA，ⅣA和ⅦA族的第一个位置上，并以此来了解它的成键类型。

虽然H原子只有1个1s轨道和1个电子参加成键，但在近20年来，由于合成化学和结构化学的发展，已经阐明H原子在不同的化合物中可以形成多种类型的化学键，如下所列。

1. 共价单键

氢原子常利用它的1s轨道和另一个原子的价轨道互相叠加，形成共价单键。通过这种共价键形成多种多样的化合物，如表11.1.1所列的分子。

表11.1.1 包含共价结合的氢的化合物

化合物	H_2	HCl	H_2O	NH_3	CH_4
键	H—H	H—Cl	H—O	H—N	H—C
键长/pm	74.14	127.44	95.72	101.7	109

由于共价半径是由实验测定许多化合物的键长推得。对H原子而言，由大量的有机物和其他含氢化合物的结构数据推出氢的共价半径为32 pm。注意H_2分子的键长值(74 pm)和它的共价半径之和(64 pm)相差较远。

2. 离子键

氢可以按两种不同价态的离子和其他离子形成离子键：

(a) 氢作为H^-

氢原子可得到一个电子形成氢负离子(hydride)，它具有He原子的电子组态。

$H + e^- \longrightarrow H^-$ $\qquad \Delta H = 72.8\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$

除Be以外，IA族和ⅡA族的全部元素和氢气一起加热时，都能自发地进行反应，形成白色固体的氢化物M^IH和$M^{II}H_2$，所有MH氢化物都具有NaCl型结构，MgH_2具有金红石型结构，CaH_2，SrH_2和BaH_2则具有变形的$PbCl_2$型结构。这些固态氢化物的化学和物理性质表明它们是离子化合物。

氢负离子H^-具有很大的可极化性。在MH和MH_2化合物中，H^-的大小随着M^+和M^{2+}的不同而改变，其半径的实验值在很大的范围内变动：

化合物	LiH	NaH	KH	RbH	CsH	MgH_2
$r(H^-)$/pm	137	142	152	154	152	130

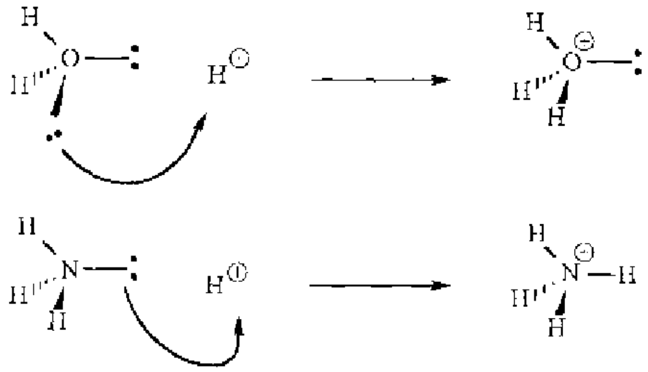
从具有 NaCl 型结构的 NaH 的立方晶胞参数 $a=488$ pm 的数据，可推引出 H^- 的半径为 142 pm。

(b) 氢作为 H^-

一个氢原子失去一个电子形成 H^+，即质子，这是一个吸热过程：

$$H(g) \longrightarrow H^+(g) + e^- \qquad \Delta H = 1312.0\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 13.59\ \text{eV}$$

H^+ 一般不能单独存在，除非是孤立地处于高真空之中，H^+ 的半径大约为 1.5×10^{-15} m，比其他原子约小 10^5 倍。当一个 H^+ 接近另一个原子或分子时，它可以使后者的电子云发生变形。所以除在气态离子束的状态下，H^+ 必会依附于其他具有孤对电子的分子或离子。质子可作为一个孤对电子的受体而组成稳定的离子，例如 H_3O^+、NH_4^+、H_2F^-、HCO_3^- 等等。



这些正离子通常和负离子通过离子键结合成盐。

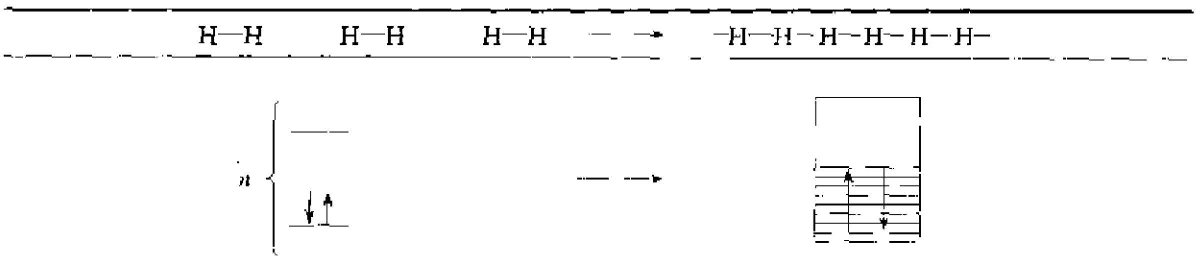
H^+（即质子）的水合过程具有很高的放热效应，它比其他的正离子的水合能要高得多。

$$H^+(g) + nH_2O(l) \longrightarrow H_3O^+(aq) \qquad \Delta H = -1090\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

H^+ 和 H_2 形成的 H_3^+ 离子的结构将在 11.5.1 节讨论。

3. **金属键**

在非常高的压力和很低的温度下，例如在 250 GPa 和 77 K 条件下，H_2 分子转变成直线形氢原子链，H_n（或是三维的结构）出现固态分子氢转变成的金属相，在其中氢原子是通过金属键相互结合在一起。金属氢因具有部分充满电子能带（即导带）而出现金属行为。



H_n 的物理性质很有趣，它不透明，并具有金属那样的导电性。在一些行星中猜测存在这种金属状态的氢。

4. **氢键**

氢键通常用 X—H···Y 表示，其中 X 和 Y 均为高电负性原子，例如 F、O、N、Cl 和 C。在氢键 X—H···Y 中，Y 原子有一孤对电子，它作为质子的受体，而 X—H 作为质子的给体。〔注意：在化学文献常用到给体和受体这对名词，在大多数情况下，例如讨论酸碱性质时，以提供孤

对电子基团作为给体(donor),而接受孤对电子的基团作为受体(acceptor)。在讨论氢键时所用名词正好相反,以提供质子的基团作为质子给体(donor),接受质子的基团作为受体(acceptor),学习时应多加留心。]

氢键既可在分子间形成,也可在分子内形成。出现分子内氢键X—H…Y时,分子的构型使X和Y处于有利的空间位置。氢键将在11.2节中详细讨论。

5. 多中心氢桥键

(a) B—H—B桥键

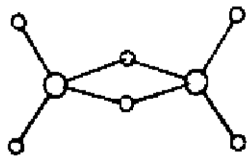
硼烷、碳硼烷和金属碳硼烷是缺电子化合物,在其中已发现B—H—B三中心二电子(3c-2e)桥键。B—H—B桥键是由两个B原子的 sp^3 杂化轨道和氢原子的1s轨道相互叠加形成,如图11.1.1(a)所示,并将在下章中讨论。

(b) M—H—M和M—H—B桥键

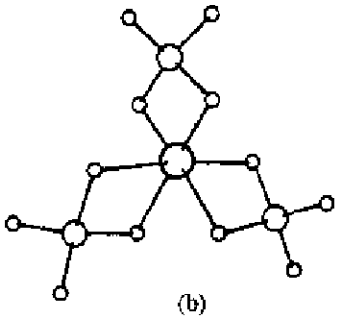
三中心二电子(3c-2e)金属氢桥键M—H—M和M—H—B中的M可由主族金属,如Be,Mg,Al或过渡金属,如Cr,W,Fe,Ta,Zr,…等形成。一些实例示于图11.1.1(b~c)中。

(c) (μ_3-H)M_3 三桥键

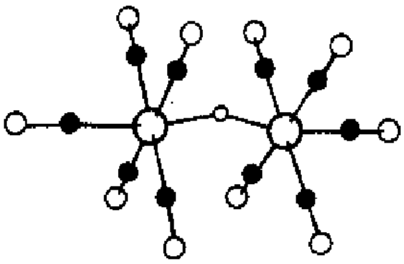
在这种键中,一个H原子以共价键形式同时和3个金属原子结合,如图11.1.1(d)所示。



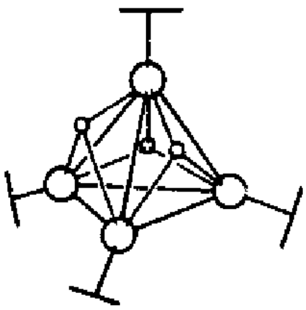
(a)



(b)



(c)



(d)

图11.1.1 若干含多重氢桥键的结构

(a) B_2H_6; (b) $Al(BH_4)_3$; (c) $[(CO)_5Cr\cdots H-Cr(CO)_5]^-$; (d) $H_3Ni_4Cp_4$

(图中最小的白球代表H原子)

6. H^-配位键

H^-作为一个配位体能提供一对电子给一个过渡金属原子而形成金属氢化物。许多这种金属氢化物的晶体结构已经测定,如 Mg_2NiH_4,Mg_2FeH_6 和 K_2ReH_9 等。在这些化合物中,

M—H 键是配位共价键。

7. 分子氢配位键

氢分子(H_2)能作为一个配位体配位给一个过渡金属原子而不裂解成 2 个 H 原子。H_2 分子和过渡金属原子间的键包括两部分，一部分是 H_2 分子提供成键 σ 电子给金属原子的空的 d 轨道；另一部分是金属 d 轨道电子反馈给 H_2 分子的空的 σ^* 反键轨道。这种 H_2 分子配位键要减弱分子中的 H—H 键，使它容易裂解成两个 H 原子。H_2 配位化合物将在 11.5 节中详细讨论。

8. C—H→M (agostic)键

C—H→M (agostic)键已被 X 射线和中子衍射实验所证实。其中的半个箭头表示出 C—H 基提供两个电子给金属原子 M。它是包括 3 个价轨道的 3c-2e 桥连体系。C—H→M 将在 11.6 节中详细讨论。

11.2 氢　　键

11.2.1 氢键的概念和几何形态

在一个典型的 X—H…Y 氢键体系中，X—H σ 键的电子云极大地趋向高电负性的 X 原子，导致出现屏蔽小的带正电性的氢原子核，它强烈地被另一个高电负性的 Y 原子所吸引。X，Y 通常是 F，O，N，Cl 等原子，和双键和叁键成键的碳原子，在这种情况下具有高电负性，也同样能形成氢键。例如：

>C—H…O　　和　　>C—H…N

≡C—H…O　　和　　≡C—H…N

氢键的几何形态可用示于图 11.2.1 中的 R，r_1，r_2，θ 等参数表示。许多实验研究工作对氢键的几何形态已归纳出下列普遍存在的情况：

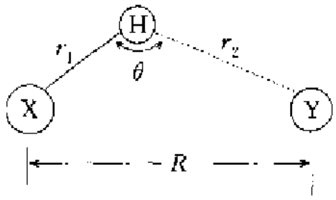
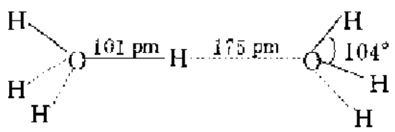


图 11.2.1　氢键的几何形态

(a) 大多数氢键 X—H…Y 是不对称的，即 H 原子距离 X 较近，和 Y 较远。典型的氢键实例是冰-I_h 中 H_2O 分子间的相互作用。下面示出的数据是从氘化的冰-I_h 在 100 K 下由中子衍射测定得到。

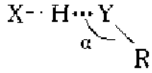


(b) 氢键 X—H…Y 可以为直线形，图 11.2.1 中 $\theta=180°$，也可为弯曲形即 $\theta<180°$。虽然直线形在能量上有利，但很少出现，因为在晶体状态中，则由原子的排列和堆积所决定。在冰-I_h 中 H 原子位置偏离 O…O 连线为 4 pm，所以 θ 值很接近 180°。

(c) X 和 Y 间的距离仅作为氢键的键长，如同所有其他的化学键一样，键长越短，氢键越强。当 X…Y 间距离缩短时，X—H 的距离增长。极端的情况是对称氢键，这时 H 原子处于 X…Y 的中心点，这是最强的氢键。例子有下面提及的 F…H…F 体系。

(d) 氢键键长的实验测定值要比X—H共价键键长加上H原子和Y原子的范德华半径之和要短。例如,通常O—H…O氢键键长为270 pm,它要比O—H的共价键键长109 pm及H…O间范德华接触距离120 pm+140 pm的总和369 pm来得短。一般大约缩短50~120 pm之间。强氢键,如 O—H…F 缩得多;弱氢键,如 C—H…O 缩得少。少见的对称氢键有 F—H—F 及 O—H—O (有时也写作F…H…F和O…H…O),其键长分别为226 pm和242 pm。

(e) 氢键X—H…Y和Y—R键间形成的角度α,通常处于100°到140°之间。



(f) 在通常情况下,氢键中的H原子是二配位,但在有些氢键中H原子是三配位或四配位。对X射线和中子衍射测定的889个有机晶体的1509个NH…O═C氢键统计分析,大约有五分之一(即304个)是三配位,6个是四配位。



三配位　　　　四配位

(g) 在大多数的氢键中,只有一个H原子是直接指向Y上的孤对电子,但是也有不少例外。在氨晶体中,每个N原子的孤对电子接受分属其他氨分子的3个H原子,在尿素晶体中,每个O原子同样地接受4个H原子。

对有机化合物中形成氢键的条件,可归纳出若干要点:

(a) 所有合适的质子给体和受体都尽量利用于形成氢键。

(b) 若分子的几何构型适合于形成六元环的分子内氢键,则形成分子内氢键的趋势大于分子间氢键。

(c) 在分子内氢键形成后,剩余的合适的质子给体和受体相互间形成分子间氢键。

11.2.2 氢键的强度

对氢键电子本性的研究说明它涉及共价键、离子键和范德华作用等广泛的范围。非常强的氢键像共价键,非常弱的氢键接近范德华作用。大多数氢键处于这两种极端状态之间。除了一般的定义外,还利用测定物质性质的方法把出现效应的大小和氢键的强弱联系起来,并为强弱氢键的区分提供数据,如表11.2.1所示。

表11.2.1中最主要的判据是X…Y键长及键能。键长可通过晶体结构准确地测定。表中对弱氢键所给的范围较大,是因为考虑到 Si—H…N , N—H…π 等类弱氢键。对于键能是指以下解离反应的焓的改变量ΔH:

$$X—H\cdots Y \rightarrow X—H + Y$$

对少数非常强的对称氢键O—H—O和F—H—F,ΔH值超过100 kJ·mol^{-1}。在KHF_2中,F—H—F氢键的ΔH值达到212 kJ·mol^{-1},是迄今观察到的最强氢键。

在冰-I_h中,O—H…O氢键键能为25 kJ·mol^{-1},它是下列相互作用的结果:

表 11.2.1 氢键的强弱及其性质

性质	强氢键	中强氢键	弱氢键
X—H···Y 相互作用	共价性占优势	静电性占优势	静电
键长	X—H ≈ H—Y	X—H < H···Y	X—H ≪ H···Y
H···Y/pm	120～150	150～220	220～320
X···Y/pm	220～250	250～320	320～400
键角,θ/度	175～180	130～180	90～150
键能/kJ · mol^{-1}	>50	15～50	<15
IR 相对振动位移	25%	10～25%	<10%
低场中^{1}H 化学位移/ppm	14～22	<14	—
实例	强酸气相二聚体、酸式盐、质子吸收体、HF 络合物	酸、醇、酚水合物、生物分子	弱碱、碱式盐、C—H···O/N 、O/N H···π

(a) 静电相互作用:这一效应可由下式表示,它使 H···O 间的距离缩短。

$$\overset{\delta^-}{O}—\overset{\delta^+}{H}\cdots\overset{\delta^-}{O}$$

(b) 离域或共轭效应:H 原子和 O 原子间的价层轨道相互叠加所引起,它包括 3 个原子。

(c) 电子云的推斥作用:H 原子和 O 原子的范德华半径和为 260 pm,在氢键中 H···O 间的距离趋于 180 pm 之内,这样将产生电子-电子推斥能。

(d) 范德华作用能:如同所有分子之间的相互吸引作用,提供能量用于成键,但它的效应相对较小。

有关O—H···O 体系的能量通过分子轨道计算,其值列于表 11.2.2 中。

表 11.2.2 在O—H···O氢键中能量的贡献

能量贡献形式	能量/kJ · mol^{-1}
(a) 静电能	−33.4
(b) 离域能	−34.1
(c) 推斥能	+41.2
(d) 范德华作用能	−1.0
总能量	−27.3
实验测定值	−25.0

11.2.3 对称氢键

最强的氢键出现在对称的O—H—O和F—H—F体系中。直线型的 HF_2^- 离子中,H 原子正处在两个 F 原子的中心点:

$$\left[\ F\overset{113\,pm}{——}H\overset{113\,pm}{——}F\ \right]^-$$

对称氢键为高度共价性的键,它可看作为三中心四电子(3c-4e)体系。若将分子轴取作 z 轴,H 原子的 1s 轨道和两个 F 原子的 $2p_z$ 轨道互相叠加,形成 3 个分子轨道:

$$\psi_1=N_1[2p_z(A)+c1s+2p_z(B)]$$

$$\psi_2=N_2[2p_z(A)-2p_z(B)]$$

$$\psi_3 = N_3[2p_z(A) - c1s + 2p_z(B)]$$

式中 c 是一个权重系数，而 N_1，N_2 和 N_3 为归一化常数。图 11.2.2(a)示出分子轨道的叠加情况，(b) 定性地表示分子轨道能级高低的次序。由于参加这一体系成键作用有 4 个价电子，成键分子轨道 ψ_1 和非键分子轨道 ψ_2 均由电子占据，而反键分子轨道 ψ_3 是空的，形成 3c-4e 键。这样在 HF_2^- 中每一个 H—F 连线相当于键级为 0.5。它可和 HF 分子进行对比，所得结果如下：

分　子	键　级	键长 d/pm	力常数 k/N·m⁻¹
HF	1	93	890
HF_2^-	0.5	113	230

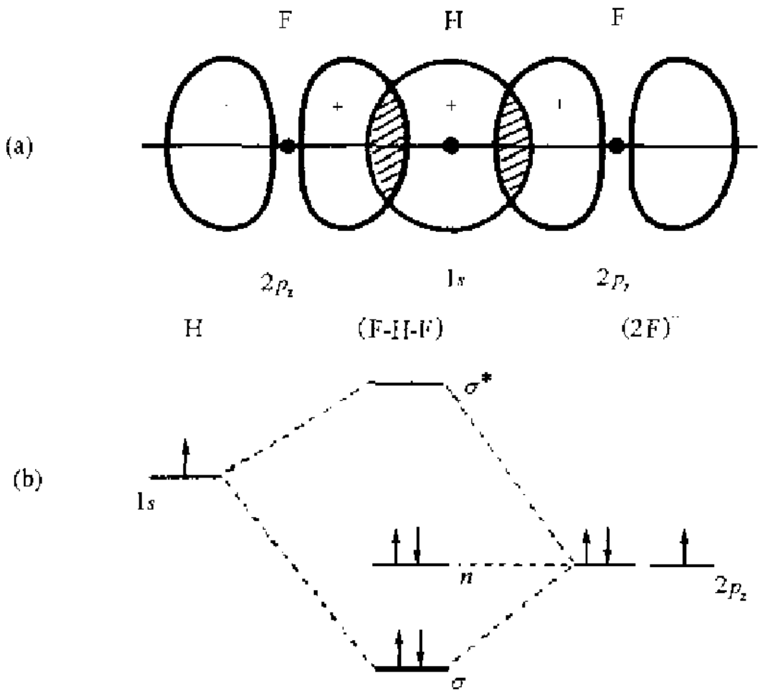


图 11.2.2　HF_2^- 中的氢键

(a) 轨道叠加情况；(b) MO 的定性能级图

在{[$(NH_2)_2CO]_2H$}(SiF_6)晶体中，有对称的 O—H—O 氢键，它将两个尿素分子连结在一起，氢键键长为 242.4 pm。图 11.2.3 示出该正离子的结构。

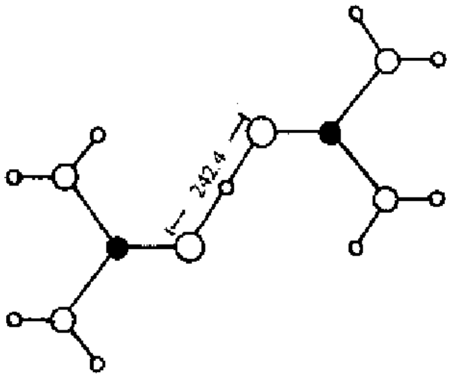
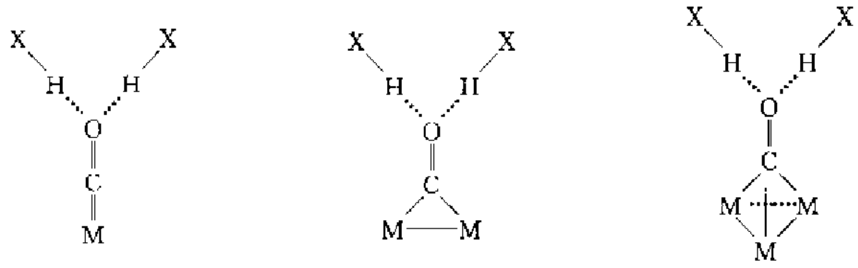


图 11.2.3　$[(NH_2)_2CO]_2H^+$ 的结构(键长单位为 pm)

11.2.4 有机金属固体中的氢键

有机金属化合物中的羰基CO和CH_2,CH等基团分别作为质子的受体和给体所形成的氢键 C—O…H—X 及 C—H…X (X为O,N等)日益受到人们的关注。

过渡金属羰基配合物中的CO配位体,在固体中呈现弱碱性,具有质子受体功能,可形成一个或两个氢键,如下式所示:



端接(η^1)　　　　μ_2　　　　μ_3

当配合物中金属原子M反馈到CO π^*轨道的作用增强时,CO的碱性增加,这也和从端接到三桥H…O间的距离相继缩短相符合。

图11.2.4示出在金属有机化合物$W(CO)_3(P^iPr_3)_2(H_2O)(THF)$晶体中,端接到W原子上的 —CO 基团和$H_2O$形成的 C—O…H—O 氢键,在其中 O…O 间的距离为279.2 pm。这也和 H…O 间的距离缩短相符合。

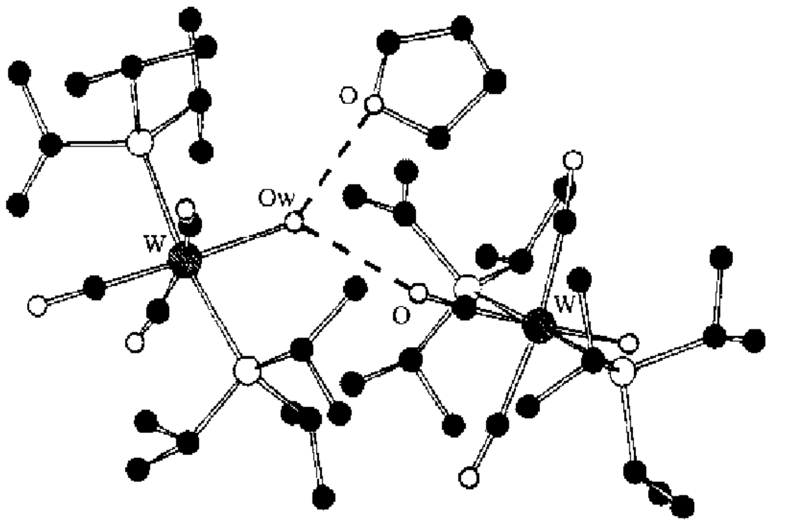
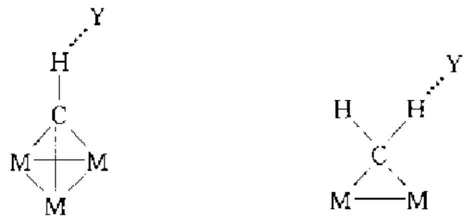


图11.2.4　在$W(CO)_3(P^iPr_3)_2(H_2O)(THF)$晶体中 W—C—O…H—O 氢键

对 C—H 质子给体,不论CO的配位型式如何, C—O…X 角度都在140°左右。上述三种CO配位型式所形成的 C—H…O (羰基)氢键,同时存在于$Cp_3M_3(CO)_3$之中(M=Co,Rh,Ir; Cp=C_5H_5,C_5Me_5,C_5H_4Me)。

在有机金属晶体中,μ_3-CH 和 μ_2-CH_2 配位体,都能作为质子给体,形成氢键:



在这两种配位体中，μ_3-CH 的酸性比 μ_2-CH_2 强，这种情况和配位体提供 σ 电子给金属原子，以及金属原子 M 反馈提供 d 电子给配位体 π^* 轨道的 $d \rightarrow \pi^*$ 作用强弱相一致，也和氢键作用的平均键长相一致，即酸性强，氢键键长较短。

通过中子衍射的研究，在簇合物$[Co(CO)_3]_3$(μ_3-CH)中，—CH 基配位体参加三重氢键作用，H…O 距离分别为：250，253，262 pm。在二核络合物$[CpMn(CO)_2]_2$(μ_2-CH_2)中，次甲基和羰基的 O 原子形成分子间氢键，H…O 距离为 256 pm，图 11.2.5 示出它的结构。

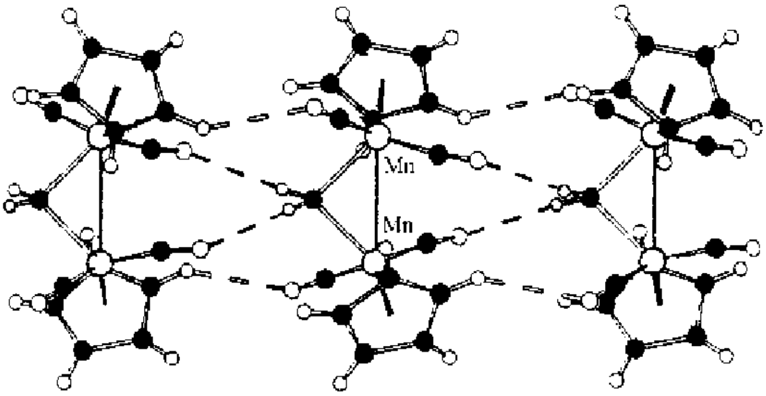


图 11.2.5 在$[CpMn(CO)_2]_2$(μ_2-CH_2)中，CH_2 和 CO 间形成的 C—H…O 氢键

11.2.5 氢键的普遍性和重要性

氢键存在于各式各样化合物中，其存在的普遍性是基于下列原因：

(a) H，O，C，N 和卤素等元素的富存性

许多化合物由 H，O，C，N 和卤素等元素组成。例如水，HX，含氧酸及有机化合物等。这些化合物通常含有—OH，—NH_2 及 >C═O 等基团，这些基团很容易形成氢键。

(b) 氢键的几何条件

氢键的形成不需要像共价键那样严格的几何条件，有关的键长和键角的参数和基团的取向都允许在较大范围内变动，对形成氢键有着很大的灵活性和适应性。

(c) 较小的键能

氢键的键能介于共价键键能和范德华作用能之间，它的较小的键能在键的形成和破坏过程中所需的活化能都较低。在液态中，分子间和分子内的氢键是处在断裂和再生成的变动之中。和正常的共价键相比，氢键键能较低，在形成反应过程中允许可逆性和作用的敏感性。

(d) 可按分子间和分子内的形式存在

氢键可在分子间形成，也可在一个分子内形成，或者两种情况同时存在。图 11.2.6 示出若干含有分子间氢键的结构，图 11.2.7 示出若干分子内形成氢键的实例。

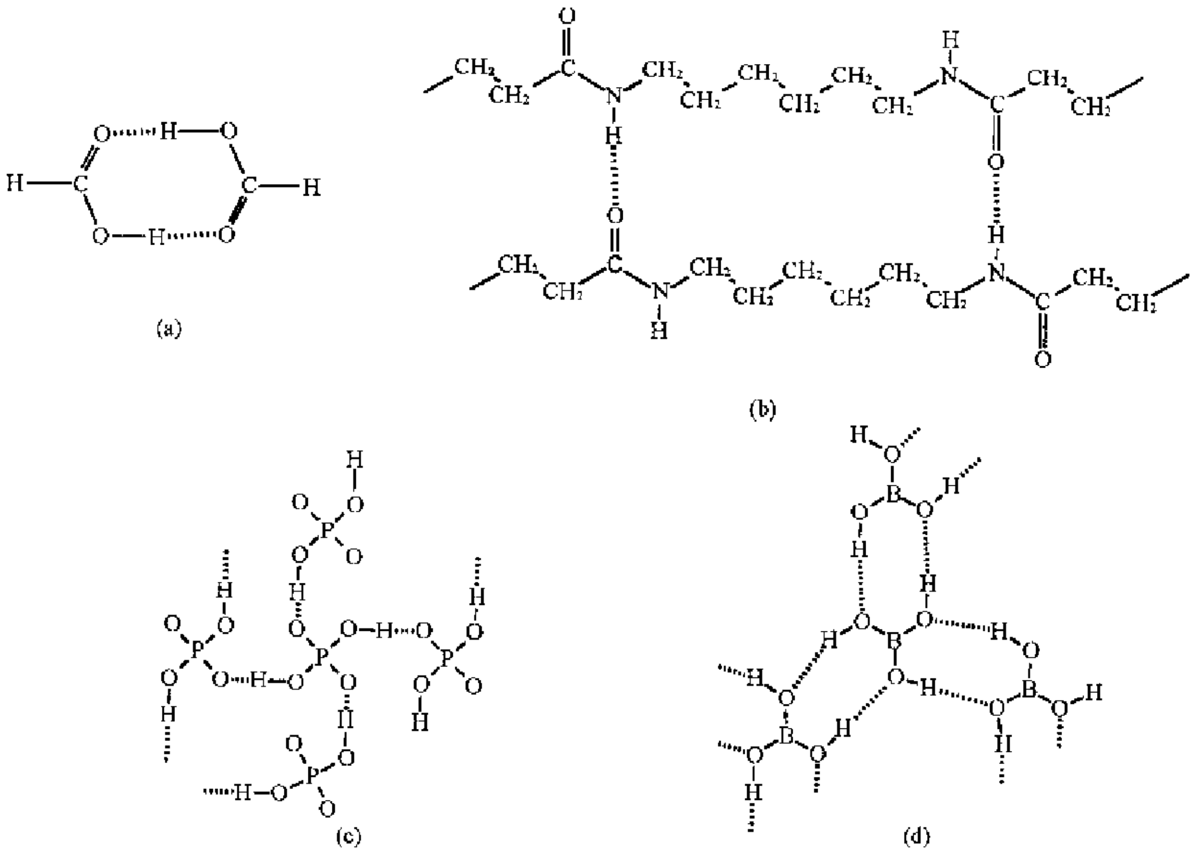


图 11.2.6 含有分子间氢键的结构

(a) 甲酸的气态二聚体；(b) 尼龙 66 聚合物，

(c) 在 KH_2PO_4 晶体中 $H_2PO_4^-$ 离子间的氢键；(d) 硼酸晶体中的一个层

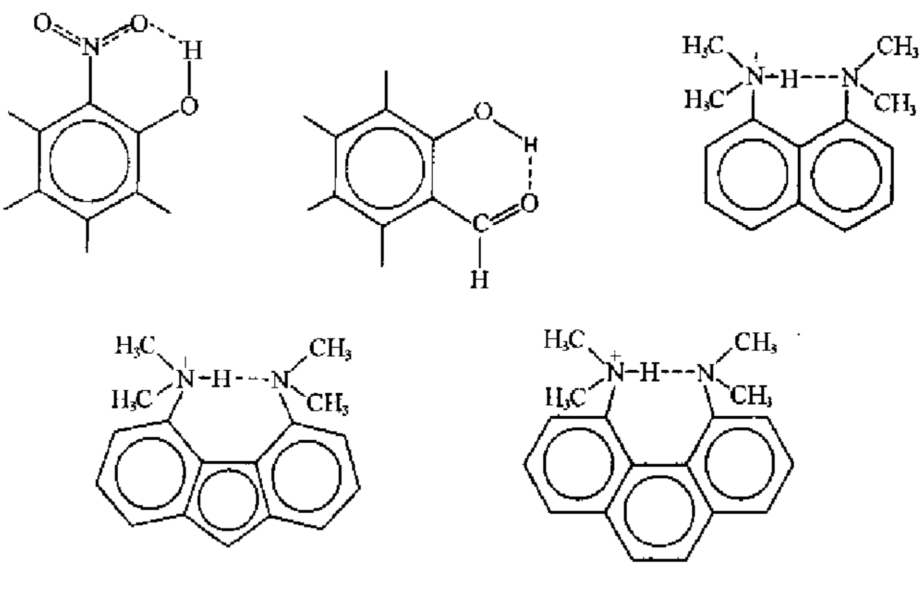


图 11.2.7 若干小分子内的氢键

氢键的重要性是由于它广泛而深刻地影响化合物的化学性质和物理性质，产生多种效应，例如：

(a) 氢键，特别是分子内氢键，控制分子的构象，影响化合物的许多化学性质，在决定反应速度上常起着重大的作用。氢键保持着蛋白质和核酸分子的三维结构。

(b) 氢键影响 IR 和 Raman 光谱的频率，使 ν(X—H) 伸缩振动频率向低波数方向移动(这是由 X—H 键变弱所引起)，而增加谱带的宽度和强度。对 N—H…F，频率的变动低于 1000 cm^{-1}，对 O—H…O 和 F—H—F，频率的变动范围在 1500～2000 cm^{-1} 之间。弯曲振动频率 ν(X—H) 则向高波数方向移动。

(c) 分子间的氢键常常使化合物的沸点和熔点升高，而分子内氢键则使熔、沸点降低。

(d) 若氢键可存在于溶质和溶剂之间，溶解度会增加，甚至达到完全互溶性。

11.3 非常规的氢键

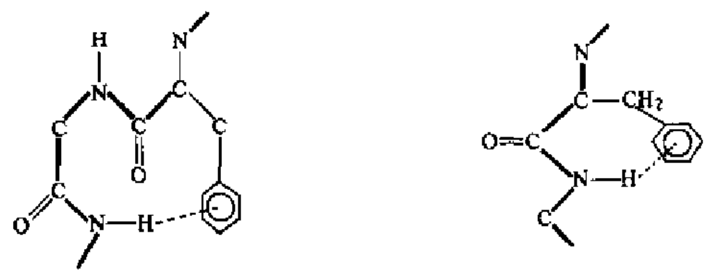
常规的氢键 X—H…Y 是在一个质子给体(例如一个 O—H 或 N—H 基团)和一个质子受体原子(例如带有孤对电子的 O 或 N 原子)之间形成。X 和 Y 都是 F、O、N、Cl 或 C 等电负性较高的原子。

近年来，发现了几种不属于上述常规氢键的体系，现分述如下：

11.3.1 X—H…π 氢键

在一个 X—H…π 氢键中，π 键或离域 π 键体系作为质子的受体。

由苯基等芳香环的离域 π 键形成的 X—H…π 氢键，又称为芳香氢键(aromatic hydrogen bonds)，多肽链中的 N—H 和苯基形成的 N—H…π 氢键在多肽结构以及生物体系中是十分重要的，它对稳定多肽链的构象起重要作用。根据计算，理想的 N—H…Ph 氢键的键能值约为 12 kJ・mol^{-1}。已知多肽链内部 N—H…Ph 氢键的结合方式有下面两种：



2-丁炔・HCl 和 2-丁炔・2HCl 已在低温下用 X 射线衍射法测定其结构。在这两个晶体中，Cl—H 作为质子给体，而 C≡C 基团作为质子受体。图 11.3.1(a)和(b)分别示出 2-丁炔・HCl 和 2-丁炔・2HCl 的结构。在 2-丁炔・HCl 中，Cl 原子到 C≡C 键中心点的距离为 340 pm，到 C≡C 键上两个 C 原子的距离为 236 pm 和 241 pm。在 2-丁炔・2HCl 中，H 原子到 C≡C 键上两个 C 原子的距离均等于 243 pm，而 Cl 原子到 C≡C 键中心点的距离为 347 pm。

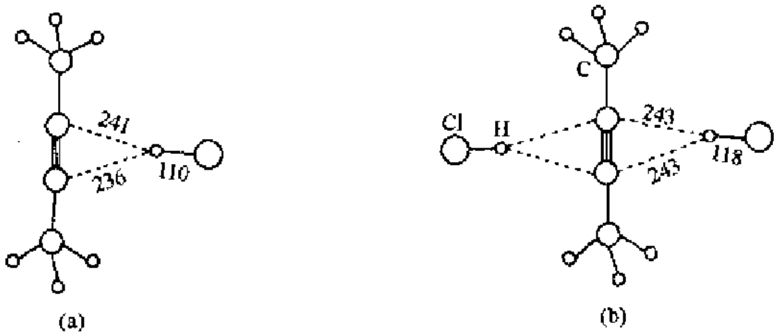


图 11.3.1 2-丁炔·HCl(a)和 2-丁炔·2HCl(b)中的 Cl—H…π 氢键(键长单位 pm)

在甲苯·2HCl 晶体结构中的 Cl—H…π 氢键结构已得到测定。在此晶体中，甲苯芳香环上的离域 π 键 π_6^6 作为质子的受体，两个 Cl—H 分子从苯环上、下两个方向指向苯环中心。H 原子到苯环中心的距离为 232 pm，如图11.3.2所示。

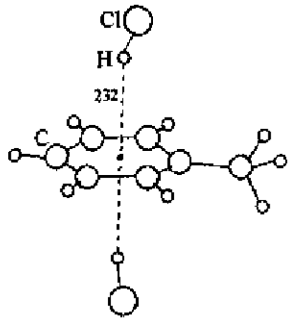
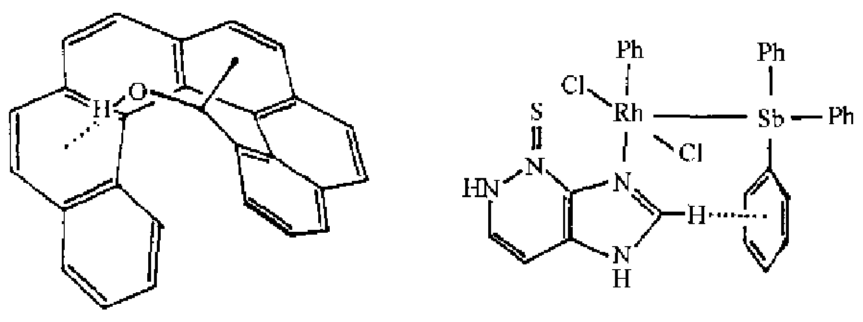
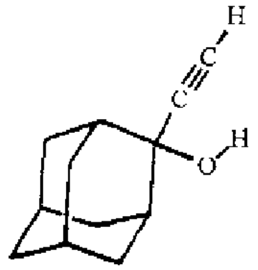


图 11.3.2 在甲苯·2HCl 晶体中的 Cl—H…π 氢键(键长单位 pm)

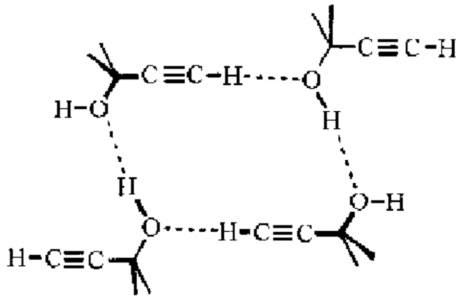
除上述 N—H…π 和 Cl—H…π 氢键外，在有些化合物中还存在 O—H…π 和 C—H…π，如下面两式所示。



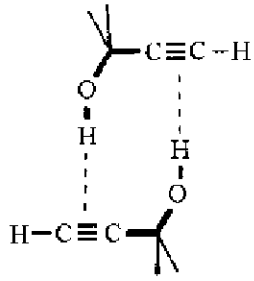
在 2-乙炔基和 2-羟基金刚烷(Ⅰ)晶体中，通过中子衍射法的测定，分子之间同时存在着 O—H…O，C—H…O 氢键(Ⅰ)以及 O—H…π 氢键(Ⅱ)，如下式所示。



I



II



III

11.3.2 X—H···M 氢键

X—H···M 氢键是常规氢键的类似物，它在一个 3*c*-4*e* 体系的相互作用下，包含一个富电子的过渡金属原子作为质子受体。鉴定 3*c*-4*e* X—H···M 氢键的判据有下列几点：

(a) 桥连的 H 原子以共价键和高电负性的 X 原子结合，这个 H 原子带有质子性质，加强相互的静电作用。

(b) 金属原子富含电子，即典型的后过渡金属，它具有充满电子的 *d* 轨道，能作为质子的受体，容易和 H 原子一起形成 3*c*-4*e* 相互作用。

(c) 桥连的 H 原子的 ^{1}H NMR 相对 TMS 的化学位移为低场区，和自由配位体相比它移向低场。

(d) 分子间的 X—H···M 相互作用的几何特征近似为直线形。

(e) 配位化合物中具有 18 电子组态的金属原子容易形成这种氢键。

图 11.3.3 示出两个具有 3*c*-4*e* X—H···M 氢键的化合物，(a) 示出负二价离子$\{(PtCl_4)\cdot$ cis-$[PtCl_2(NH_2Me)_2]\}^{2-}$的结构，此化合物由两个平面四方形的 Pt 的 4 配位络离子通过 N—H···Pt 和 N—H···Cl 两个氢键结合在一起，H···Pt 距离为 226.2 pm，H···Cl 距离为 231.8 pm，N—H···Pt 键角为 167.1°。N—H···Pt 氢键是由充满电子的 Pt 的 d_{z^2}轨道作为质子受体，直接指向 N—H 基团，形成 3*c*-4*e* 氢键体系。(b) 示出 $PtBr(1\text{-}C_{10}H_6NHMe_2)(1\text{-}C_{10}H_6NMe_2)$ 的分子结构。在分子中，N—H···Pt 氢键的键长，即 N···Pt 距离为 328 pm，N—H···Pt 键角为 168°。

在一些有机金属化合物中，H 原子以共价键和过渡金属原子 M 结合，并和羰基中的 O 原子形成 M—H···O═C 氢键。

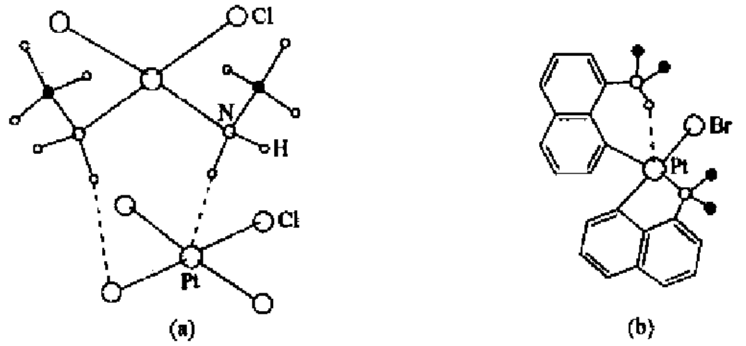


图 11.3.3 含 X—H···M 氢键化合物的结构

(a) $\{(PtCl_4)\cdot$ cis-$[PtCl_2(NH_2Me)_2]\}^{2-}$；(b) $PtBr(1\text{-}C_{10}H_6NHMe_2)(1\text{-}C_{10}H_6NMe_2)$

11.3.3 X—H···H—Y 二氢键

比较下面等电子系列的熔点：

$H_3C—CH_3$	$H_3C—F$	$H_3N—BH_3$
−181℃	−141℃	104℃

从中可以看出，在$H_3N—BH_3$晶体中，分子间存在着不寻常的强烈相互作用。$H_3N—BH_3$分子中不存在孤对电子，它不能形成常规的氢键。$H_3N—BH_3$分子的极性低于$H_3C—F$分子，分子间的偶极-偶极相互作用能也低于$H_3C—F$，但$H_3N—BH_3$的熔点却要比$H_3C—F$高出245℃。是什么原因导致这种现象呢？

一系列含N—H···H—B体系的H···H距离介于175～190 pm。(自由H_2分子的H—H距离为74 pm，H的范德华半径和为240 pm)在二聚体$[H_3NBH_3]_2$中，含有一个N—H···H—B二氢键，H···H距离为182 pm，(NH)···H—B键角为100°(一般为95°～120°)，而(BH)···H—N的键角则大得多(一般为160°～180°)，这些信息促使人们提出存在X—H···H—Y二氢键的观点。图11.3.4(a)示出$H_3N—BH_3$的结构。

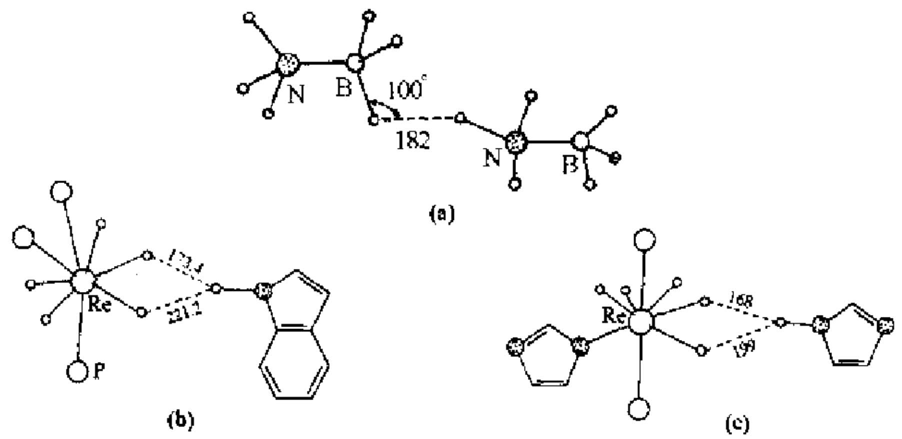


图11.3.4 二氢键X—H···H—Y的结构(键长单位pm)

(a) $H_3N—BH_3$；(b) $ReH_5(PPh_3)_3 \cdot C_8H_7N \cdot C_6H_6$；(c) $ReH_5(PPh_3)_2 \cdot C_3H_4N_2$

二氢键不仅存在于$H_3N—BH_3$等化合物中，它还存在于过渡金属配位化合物中。X射线和中子衍射的研究已证实存在着N—H···H—M和O—H···H—M二氢键，在其中氢化物配位基团M—H起着质子受体作用。图11.3.4(b)和(c)分别示出$ReH_5(PPh_3)_3 \cdot C_8H_7N \cdot C_6H_6$和$ReH_5(PPh_3)_2 \cdot C_3H_4N_2$晶体结构中的N—H···H—Re二氢键。X—H···H—M体系容易失去H_2，所以二氢键体系可看作氢化物脱氢的中间体：

$$X—H^{+} + {}^{-}H—M \longrightarrow X—H\cdots H—M \longrightarrow X + H_2 + M$$

11.4 过渡金属氢化物

氢能和许多金属结合形成二元氢化物 MH_x。氢负离子 H^- 含有 2 个电子，作为电子对给体，和 M 形成配位键。过渡金属的二元氢化物具有下列特征：

(a) 大多数这类氢化物是非计量的，它们的组成和性质主要决定于制备时金属的纯度。

(b) 许多氢化物物相显现金属性，例如具高导电性和金属光泽。

(c) 氢化物通常是由金属和氢反应而得，除了形成真正的氢化物物相之外，氢还会溶于金属之中出现固溶体相。

过渡金属氢化物可以分为两类：共价型和间隙型。

11.4.1 共价型过渡金属氢化物

近年来，许多过渡金属氢化物的晶体结构已予测定。在诸如 $CaMgNiH_4$，Mg_2NiH_4，Mg_2FeH_6 和 K_2ReH_9 等化合物中，H^- 作为电子对的给体，和过渡金属原子以共价键结合，形成 $[MH_n]^{m-}$ 配位离子。在 NiH_4^{4-}，FeH_6^{4-} 和 ReH_9^{2-} 等这些负离子中，过渡金属原子通常具有 18 个价电子的惰性气体的电子组态。图 11.4.1 示出 $CaMgNiH_4$ 的晶体结构。表 11.4.1 列出若干过渡金属氢化物的结构情况。

ReH_9^{2-} 是一个罕见的实例。中心金属原子形成 9 个 2c-2e 键，这 9 个键指向三帽三方棱柱的 9 个顶点上，如图 11.4.2 所示。

在过渡金属氢化物中，过渡金属原子到氢原子的距离对 3d 金属是在 150～160 pm 范围，对 4d 和 5d 金属是在 170～180 pm，例外的是 Pd—H 为 160～170 pm，Pt—H 为 158～167 pm。

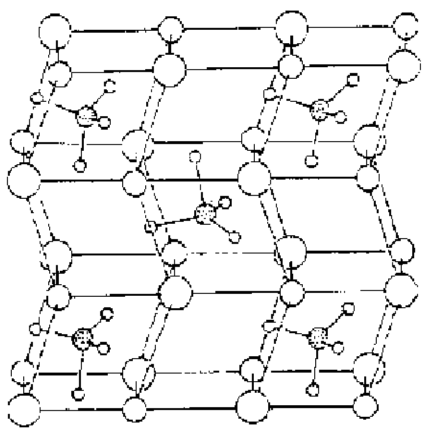


图 11.4.1 $CaMgNiH_4$ 的结构
（大白球为 Ca，中白球为 Mg，小白球为 H，花球为 Ni）

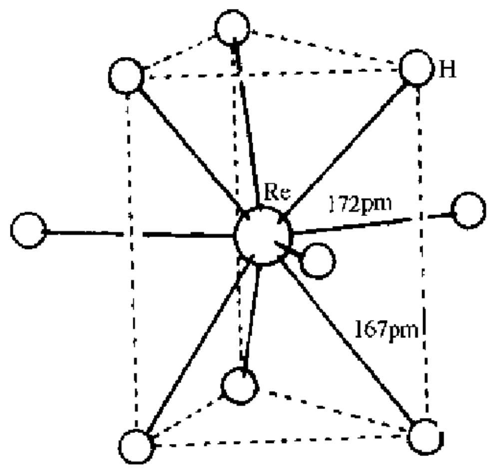
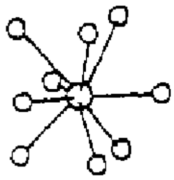
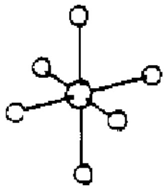
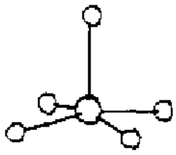
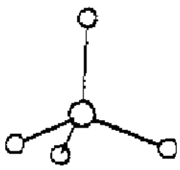
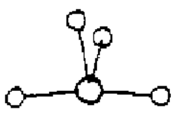
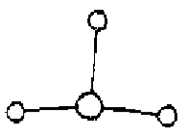
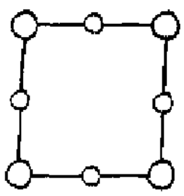


图 11.4.2 ReH_9^{2-} 的结构

表 11.4.1　过渡金属氢化物的结构

几何形态		实例	键长*/pm
三帽三方柱形		K_2ReH_9	ReH_9^{2-}：Re(1)—H (3×)172，(6×)167 Re(2)—H (3×)161，(6×)170
八面体形		Na_3RhH_6 Mg_2FeH_6 Mg_3RuH_6	RhH_6^{3-}：Rh—H　163～168 FeH_6^{4-}：Fe—H　156 RuH_6^{6-}：Ru—H　(4×)167，(2×)173
四方锥形		Mg_2CoH_5 Eu_2IrH_5	CoH_5^{4-}：Co—H　(4×)152，(1×)159 IrH_5^{4-}：Ir—H　(6×，无序)167
平面四方形		Na_2PtH_4 Li_3RhH_4	PtH_4^{2-}：Pt—H　(4×)164 RhH_4^{3-}：Rh—H　(2×)179，(2×)175
四面体形		Mg_2NiH_4	NiH_4^{4-}：Ni—H　154～157
马鞍形		Mg_2RuH_4	RuH_4^{4-}：Ru—H　(2×)167，(2×)168
T-形		Mg_3RuH_3	RuH_3^{6-}：Ru—H　171
直线形		Na_2PdH_2	PdH_2^{2-}：Pd—H　(2×)168
		$MgRhH_{1-x}$	$Rh_4H_4^{8-}$：Rh—H　(2×)171

* 键长均是通过中子衍射测定 M—D 的数值。

11.4.2　间隙型过渡金属氢化物

大多数间隙型过渡金属氢化物有着可变的组成，例如 PdH_x，$x<1$。对 PdH_x 的结构状态有

这样一种模型：氢原子是把它们的价电子传递到金属原子的 d 轨道，因而变成可流动的质子。这种模型的提出是基于下列实验事实：(a) 在 PdH_x 中氢的流动性很大；(b) 当氢的含量增加时，钯的磁化率下降；(c) 当加一个电场到 PdH_x 的线状体的两端时，氢向着负极迁移。

许多间隙型过渡金属氢化物显现引人注目的性质是氢在固体中的扩散速率。当温度略为升高，扩散速度增大。利用这种扩散作用，可将 H_2 通过一根钯-银合金管的管壁，使它获得超高度的纯化。

氢是潜在的重要燃料，因为它具有非常高的单位重量的能量密度，它也是没有污染的燃料，它的主要燃烧产物是水。金属氢化物可以可逆地分解给出氢气和金属，因此可用以储存氢。表 11.4.2 列出一些储氢材料的储存容量。这些氢化物的储氢量可以超过相同体积的液态氢。

表 11.4.2　若干储氢体系

储氢体系	密度/g·cm³	氢的质量百分数	氢的密度
MgH_2	1.4	7.6	0.101
Mg_2NiH_4	2.6	3.6	0.081
VH_2	—	2.07	0.095
$FeTiH_{1.95}$	—	1.75	0.096
$LaNi_5H_6$	8.25	1.37	0.089
液态 H_2	0.07	100	0.070
气态 H_2(10 MPa)	0.012	100	0.008

图 11.4.3 示出铁-钛-氢体系的压力(P)-组成(x)等温线。这体系是由一个金属间化合物形成三元氢化物的实例。

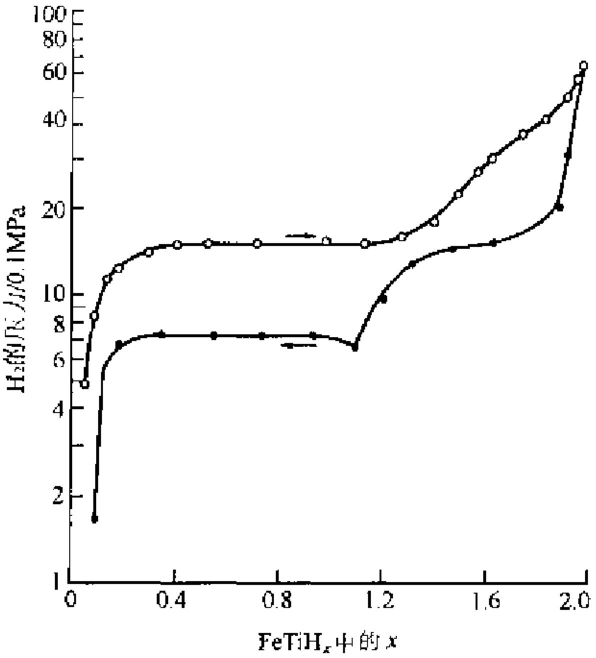


图 11.4.3　$FeTiH_x$ 合金的 P-x 等温线(上面的曲线相当于逐步加氢到合金时的平衡压力；下面的曲线相当于从氢化物中逐步去掉氢气时的平衡压力)

在表 11.4.2 中所列的 MgH_2，它的晶体结构已通过中子衍射法测定。MgH_2 晶体属四方晶系，$P4_2/mnm$ 空间群，金红石型结构，晶胞参数 $a=450.25$ pm，$c=301.23$ pm，晶体结构示于图

11.4.4 中。由结构可见，Mg^{2+} 处于由 6 个 H^- 形成的八面体配位中，$Mg^{2+}\cdots H^-$ 距离为 194.8 pm。根据 Mg^{2+} 6 配位的离子半径 72 pm（见表 4.2.2），可得 H^- 3 配位的半径为 123 pm。由此可见，和 PdH_x 晶体内的 H 失去电子的情况相反，在 MgH_2 晶体中，H 是得电子而以 H^- 形式存在。

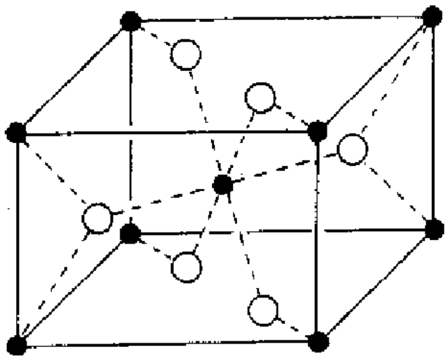


图 11.4.4 MgH_2 的晶体结构

［图中黑球代表 Mg^{2+}，白球代表 H^-。在晶胞中原子的坐标为：Mg^{2+} 0,0,0；$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$。$H^-$ $\pm(x,x,0)$；$\left(x+\frac{1}{2},\frac{1}{2}-x,\frac{1}{2}\right)$，$x=0.306$］

11.5 分子氢(H_2)的配位化合物

11.5.1 H_2 配位化合物的结构和化学键

分子氢配位化合物通常用 $M(\eta^2\text{-}H_2)$ 或 $M(H_2)$ 表示，又称为二氢络合物。

氢气被金属中心原子的活化作用是一个重要的化学反应。H—H 键是强键，键能达 436 kJ · mol^{-1}。将 H_2 加成于不饱和有机物和其他化合物中时，必须用金属中心原子形成中间体，金属中心原子起到催化氢化的基础作用。在催化机理中，由 H_2 的裂解形成的氢化物是关键的中间体。

第一个含有配位 H_2 分子的过渡金属络合物是 $W(CO)_3[P(CHMe_2)_3]_2(H_2)$。X 射线和中子衍射的研究以及一系列光谱方法的研究已说明它具有一个 η^2-H_2 配位体，如图 11.5.1 所示。围绕 W 原子的几何形态是一个规则的八面体，H_2 分子对称地以一个 η^2 方式配位到 W 原子上，在 −100℃时，W—H 平均距离为 185 pm（X 射线）和 175 pm（中子）。H—H 距离为 75 pm（X 射线）和 84 pm（中子），略比自由 H_2 分子中的键长（74 pm）稍长一点。

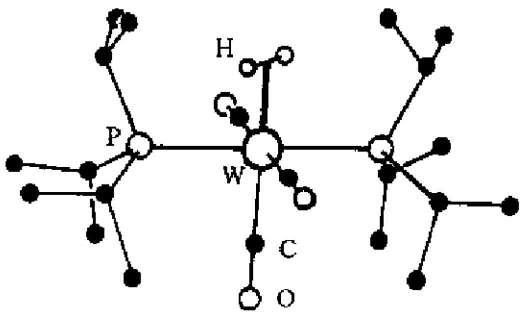


图 11.5.1 $W(CO)_3[P(CHMe_2)_3]_2(H_2)$ 的分子结构

H_2 分子以侧接配位方式和金属原子成键。H_2 提供 σ 成键电子对给金属原子的空的 d 轨道，以及金属原子的 d 电子反馈给 H_2 分子的空的 σ^* 轨道，如图 11.5.2 所示。这种协同的(相互促进的)成键方式类似于 CO 和乙烯分子和金属原子间的成键作用。当金属为一富含电子的原子时，从金属原子将电子反馈到 H_2 分子的 σ^* 轨道，与 H—H 键会裂解是一致的。

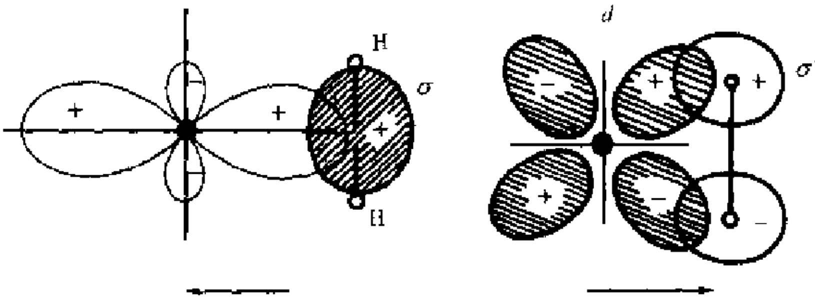


图 11.5.2　在 W-η^2-H_2 中的成键作用

反式[Fe(η^2-H_2)(H)($PPh_2CH_2CH_2PPh_2$)$_2$]BPh_4 的结构已用中子衍射法在 20 K 下测定。围绕 Fe 原子周围的配位环境示于图 11.5.3 中，这是第一个明确地展示出金属氢化物和 H_2 分子配位于金属原子间的差异。η^2-H_2 配位时，H—H 键长为 81.6 pm，H—Fe 距离为 161.6 pm，它比端接形式的 H—Fe 键长 153.5 pm 略长一些。

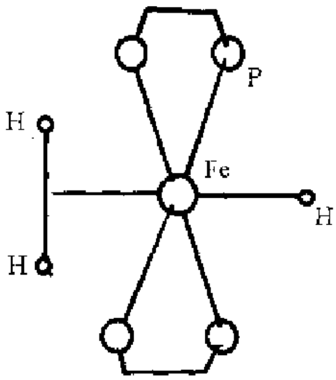
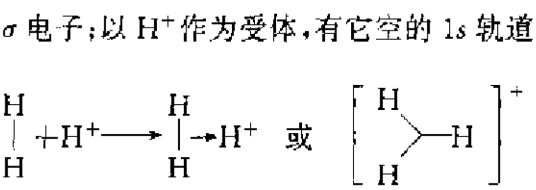


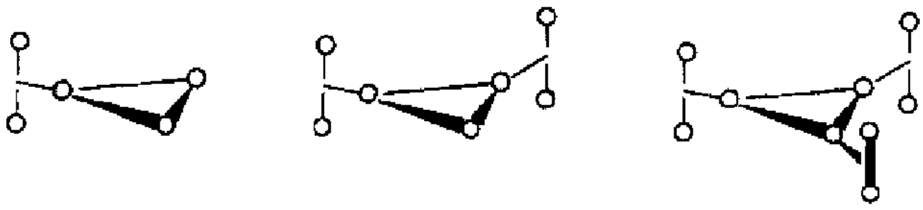
图 11.5.3　[Fe(η^2-H_2)(H)($PPh_2CH_2CH_2PPh_2$)$_2$]$^-$ 的结构

以 H_2 作为给体，提供 σ 电子；以 H^+ 作为受体，有它空的 1s 轨道接受电子，形成 H_3^+ 如下：



H_3^+ 的存在已得到质谱的证明，H_3^+ 的相对分子质量为 3.0235，明显地不同于 HD(3.0219)，也不同于氚 T(3.0160)。H_3^+ 是一个等边三角形由 3c-2e 键结合的离子。

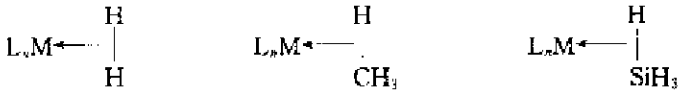
其他 H_5^+，H_7^+ 和 H_9^+ 等奇原子数的离子，也已得到质谱证实。它们在质谱中的强度比相邻的 n 为偶数 H_n^+ 高出 2～3 个数量级。H_5^+，H_7^+ 和 H_9^+ 的结构如下：



$H_5^+(C_{3v})$　　　$H_7^+(C_{2v})$　　　$H_9^+(D_{3h})$

11.5.2　X—H σ 键的配位金属化合物

和已经明确测定的 η^2-H_2 配位化合物类似，甲烷和硅烷看来也合理地能期望通过一个 C—H σ 键或一个 Si—H σ 键以 η^2-方式配位于金属原子：



由一些X—H基团的σ-键配位形成的过渡金属化合物已确实制得。硅烷σ-键配位体的化学是特别多样化，并已很好研究过。示于图 11.5.4 中的顺式-Mo(η^2-H-SiH_2Ph)(CO)($Et_2PCH_2CH_2PEt_2$)$_2$ 已用单晶 X 射线衍射法测定，结果证实了从溶液的 NMR 数据推论的 Si—H 键的 η^2 配位方式。Mo 原子周围的配位几何形态近似为八面体形。Si—H 键的中点占据一个配位位置，它和 CO 配位体呈顺式构象。

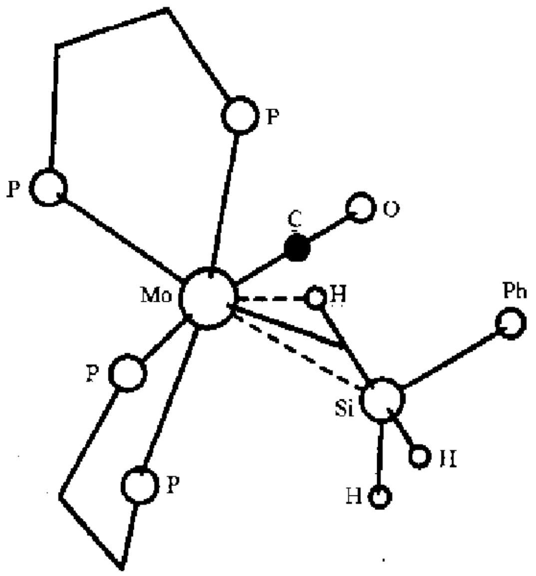


图 11.5.4　顺式-Mo(η^2-H-SiH_2Ph)(CO)($Et_2PCH_2CH_2PEt_2$)$_2$ 的结构

从一个分子中的X—H　σ键(X=C,N,O)提供电子到另一个分子中的缺电子的金属原子(如 Zr)，可将两个分子形成紧密结合的离子对。例如[$(C_5Me_5)_2Zr^+Me$][$B^-Me(C_6F_5)_3$]就是很好的例子，它的结构示于图 11.5.5 中。这种结合方式也称为分子间准 agostic[Intermolecular Pseudo-Agostic(IPA)]相互作用。

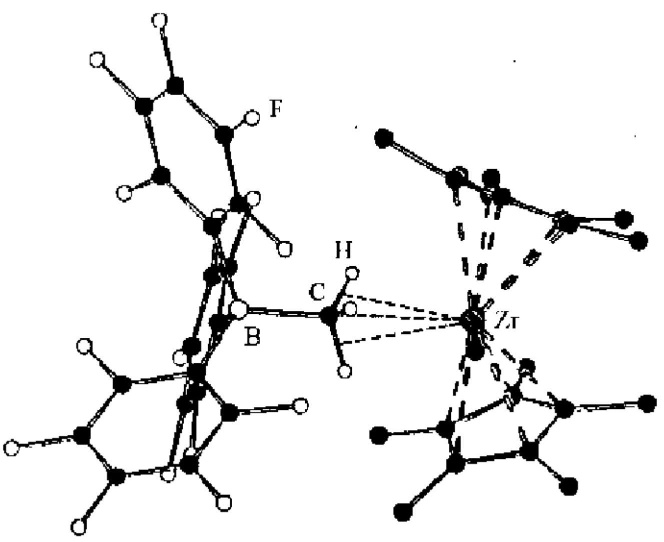


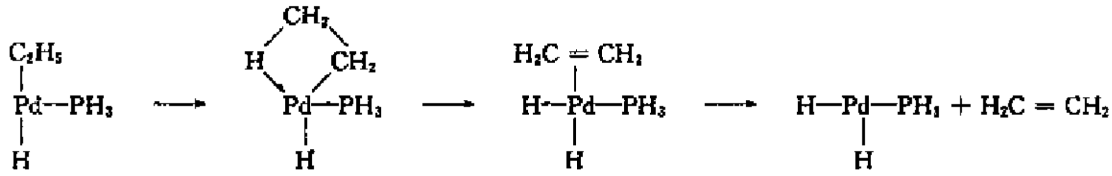
图 11.5.5 $[(C_5Me_5)_2Zr^+Me][B^-Me(C_6F_5)_3]$的结构

11.6 C—H→M (agostic)键

C—H→M (agostic)键是一个 3c-2e 键，它由金属原子的空轨道接受来自 C—H σ 成键轨道的电子对所形成。Agostic 键可概括性地按下面方法来理解。许多过渡金属化合物的中心金属最外层的电子少于 18 个，故形式上是不饱和的。这种缺电子性的一种补救办法是过渡金属原子抓住一个配位的有机配位体中的 H 原子，以增加它的电子数。所以 agostic 键通常出现在有机金属化合物中的碳-氢基团和前过渡金属原子之间，这时 H 原子以共价键同时和一个 C 原子及一个过渡金属原子成键。一个 agostic 键常用C—H→M 符号表达。半个箭头的符号形式上表示从 H_a 原子提供两个电子给 M 的空轨道。和所有只含 3 个价轨道的 3c-2e 桥连体系一样，C—H→M 是弯曲的体系。在C—H→M 键中，C—H 间的距离在 113～119 pm 范围，比没有桥连的 C—H 键约长 5%～10%，M—H 间的距离比正常端接的 M—H 键约长 10%～20%。NMR 谱适用于判断稳态 agostic 体系。由于降低了 C—H_a 键级，C—H_a→M 键显示出低的J(C—H_a)值。典型的 C(sp^3)—H 键的 J 值为 120～130 Hz，而 agostic 体系中 J(C—H_a)值显著地降低至 60～90 Hz 的范围。

C—H→M (agostic)键有些类似于 X—H…Y 氢键，这可从 M—H 键的强度、核间的距离以及C—H 键键长的变化等方面来理解。但是它们之间有着两点差异：第一是氢键中的 H 原子是和电负性高的质子的受体原子相吸引，而在 agostic 键中金属的正电性越强，表现的吸引力越大。第二，氢键是一个 3c-4e 体系，而 agostic 键是 3c-2e 体系。此外，如前述，X—H…Y 氢键键角通常是 120°～180°范围，而 C—H→M 键角接近 90°。

Agostic 键的作用对一些反应有着重要意义，例如 α-消除反应，β-氢消除反应及邻位金属取代反应等。举例来说，在一个 β-氢消除反应中，一个处在烷基基团 β-C 原子上的 H 原子转移到金属原子上，接着消除一个烯烃，这个反应是通过 agostic 键的中间体而进行的，如下所示：



Agostic 键的发现，将重新检讨一些简单有机基团(如甲基)作配位体的意义。C—H 基团过去常理解为一个惰性的、无关的配位体，但现在可理解到包含碳氢配位体的 C—H 体系，可在一个复杂的立体化学反应中起着重要的作用。

现在，agostic 键已扩展为 X—H→M 体系，其中 X 不仅是 C 原子，还可以是 B,N,Si 原子。图 11.6.1 列出烷基和不饱和碳氢基团的 agostic 键的结构形式。

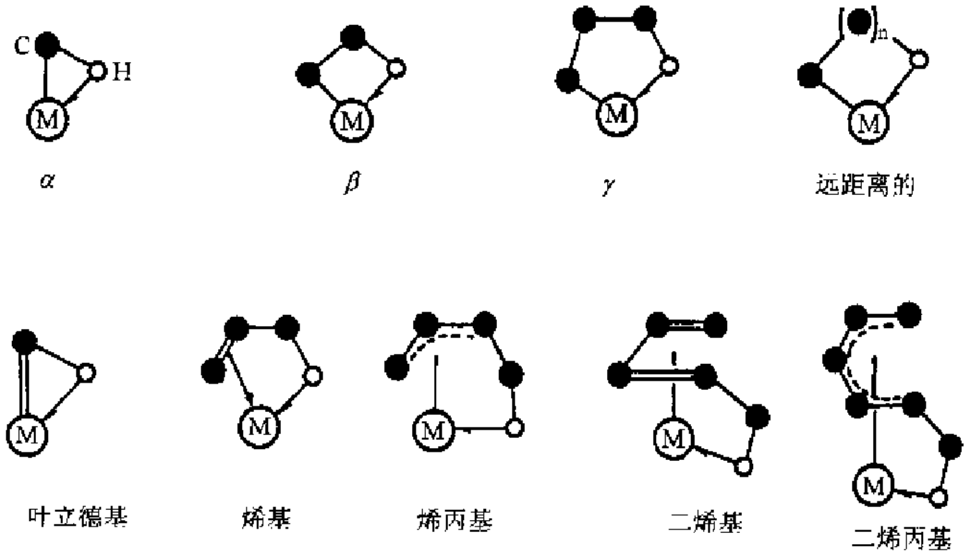


图 11.6.1　烷基和不饱和碳氢基团的 X—H→M (agostic)的结构形式

图 11.6.2 表明一些典型的过渡金属化合物的分子结构，在其中 agostic 键既用 X 射线又用中子衍射研究所证实，这些化合物的结构数据见表 11.6.1。

表 11.6.1　含 Agostic 键 X—H→M 化合物的结构数据

化合物	M—X/pm	X—H/pm	M—H/pm	X—H—M/度	图 11.6.2 中的序号
$[Ta(CHCMe_3)(PMe_3)Cl_3]_2$	Ta—C 189.8	C—H 113.1	Ta—H 211.9	C—H—Ta 84.8°	(a)
$[HFe_4(\eta^2\text{-}CH)(CO)_{12}]$	Fe—C 182.7～194.9	C—H 119.1	Fe—H 175.3	C—H—Fe 79.4°	(b)
$[Pd(H)(PH_3)(C_2H_5)]$	Pd—C 208.5	C—H 113	Pd—H 213	C—H—Pd 88°	(c)
$\{RuCl[S_2(CH_2CH_2)\cdot C_2B_9H_{10}](PPh_3)_2\}Me_2CO$		B—H 121	Ru—H 163		(d)
$[Mn(HSiFPh_2)(\eta^5\text{-}C_5H_4Me)(CO)_2]$	Mn—Si 235.2	Si—H 180.2	Mn—H 156.9		(e)

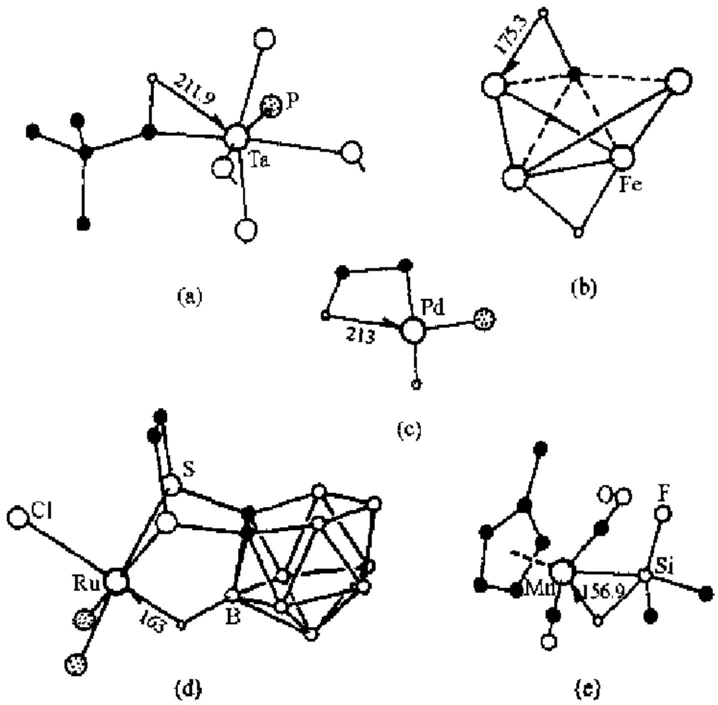


图 11.6.2 带有 X—H—M (agostic)键的配位化合物的结构

(a) $[Ta(CHCMe_3)(PMe_3)Cl_3]_2$ (b) $[HFe_4(\eta^2\text{-}CH)(CO)_{12}]$ (c) $[Pd(H)(PH_3)(C_2H_5)]$

(d) $\{RuCl[S_2(CH_2CH_2)C_2B_9H_{10}](PPh_3)_2\}Me_2CO$ (e) $Mn[(HSiFPh_2)(\eta^5\text{-}C_5H_4Me)(CO)_2$

参 考 文 献

[1] Jeffery G A. *An Introduction to Hydrogen Bonding*. Oxford: Oxford University Press, 1997

[2] King R B (ed). *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. New York: Wiley, 1994:
(a) Yvon K. "*Hydrides: Solid State Transition Metal Complexes.*" pp. 1401~1420;
(b) Kakiuchi M. "*Hydrogen: Inorganic Chemistry.*" pp. 1444~1471

[3] Manchester F D (ed.). *Metal Hydrogen Systems: Fundamentals and Applications*, Vol Ⅰ and Ⅱ. Lausanne: Elsevier Sequoia, 1991

[4] Desiraju G R, and Steiner T. *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*. Oxford: Oxford University Press, 1999

[5] Crabtree R H, Siegbahn P E M, Eisensten O, Rheingold, and Koetzle T F. "*A New Intermolecular Interaction: Unconventioinal Hydrogen Bonds with Element-Hydride Bonds as Proton Acceptor*". *Acc Chem Res.* **29**, 348 (1996); Cramer C J, Gladfelter W L. "*Ab Initio Characterization of* $[H_3N \cdot BH_3]_2$, $[H_3N \cdot AlH_3]_2$, *and* $[H_3N \cdot GaH_3]_2$". *Inorg Chem.* **36**:5358(1997)

[6] Schneider J J. "Si—H *and* C—H *Activition by Transition Metal Complexes: A Step Towards Isolable Alkane Complexes?*". *Angew Chem, Int Ed Engl.* **35**: 1068 (1996)

[7] Jeffrey G A, and Saenger W. *Hydrogen Bonding in Biological Structures*. Berlin: Springer-Verlag, 1991

[8] Crabtree R H. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*. 3rd ed. New York: Wiley, 2001

[9] 周公度。"氢的新键型"。大学化学, **14**(4), 8~16 (1999)

第十二章　硼的结构化学

12.1　单　质　硼

硼原子的基态电子组态为$[He]2s^2 2p^1$。单质硼的特殊结构和性质与硼原子的价电子数(3个)比价轨道数(4个)少1个有着密切的关系。硼原子的这种缺电子性对它的化学行为有着决定性影响。

文献中已提到硼有16种同素异构体,但绝大多数都没有深入地鉴定,许多称为硼的样品实际上是富硼的硼化物。

硼的最简单的同素异构体是α-三方硼(α-R12),它由近于规则的B_{12}三角二十面体单位按略有变形的立方最密堆积(ccp)组成。三方晶胞参数为:$a=505.7$ pm,$\alpha=58.06°$(规则的ccp为60°),空间群为$R\bar{3}m$,晶胞中含1个B_{12}三角二十面体。图12.1.1示出在晶体结构中垂直于三重轴由三角二十面体相互连接成的密堆积层。

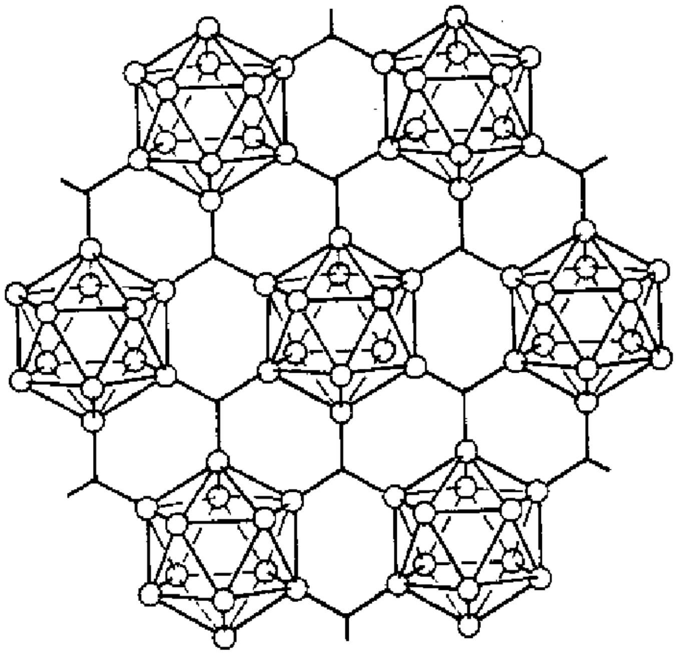


图12.1.1　在α-三方硼的晶体结构中由三角二十面体相互连接成的密堆积层

(图中由3个B原子的三线段相交于一点代表3c-2e BBB键,而不代表原子)

如同球的立方最密堆积,每个三角二十面体有12个近邻:6个在同一密堆积层中,而相邻的两层各有3个。图12.1.2表明一个三角二十面体和上下相邻两层各3个相同单位连接的情况。

B_{12}三角二十面体(如图12.1.3所示)是单质硼的各种同素异构体结构中的基本组成单位,它同样也在某些多面体硼烷中出现,例如$B_{12}H_{12}^{2-}$。B_{12}三角二十面体有36个价电子,有30

条长度为 177pm(平均)的棱边。注意在图 12.1.3 中连接每两个相邻的 B 原子的线段并不代表正常的二中心二电子(2c-2e)共价键。

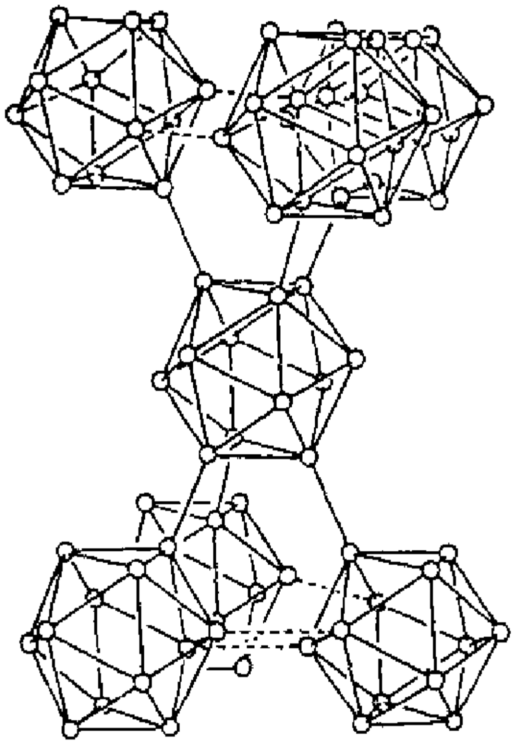


图 12.1.2 每个三角二十面体和相邻两层的6个三角二十面体连接的情况
(虚线代表同一层中的化学键)

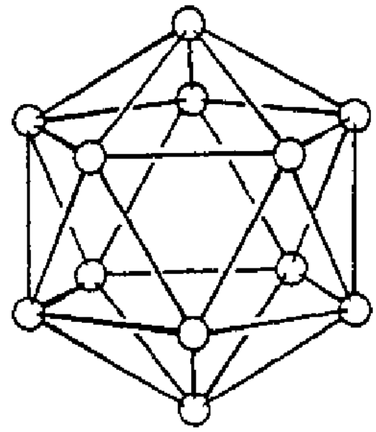


图 12.1.3 B_{12}三角二十面体的结构，B—B 间的距离为 177pm

当一个原子的价电子数少于它的价轨道数时，如 B 原子这种情况，只形成 2c-2e 共价键是不能克服它的缺电子性，通常需要形成多中心键。在 1 个 3c-2e 键中，3 个原子共享一对电子，如图 12.1.4 所示。这一电子对能补偿沿等边三角形的 3 条边形成的 3 个正常的 2c-2e 键所缺少的 4 个电子。

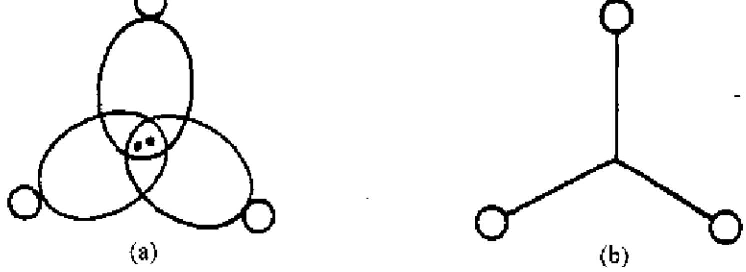


图 12.1.4 3c-2e 键：(a) 3 个原子共享一对电子；(b) 3c-2e 键的简化表示

在一个封闭型-B_n 骨干中，只有 3 个 2c－2e B—B 共价键，还有(n-2)个 BBB 3c－2e 键。(这一结论将在下节有关硼烷封闭型-B_n 骨干中详细地推导)。对于 B_{12}三角二十面体单元，有 3 个 B—B 2c-2e 键和 10 个 BBB 3c-2e 多中心键，如图 12.1.5 所示。

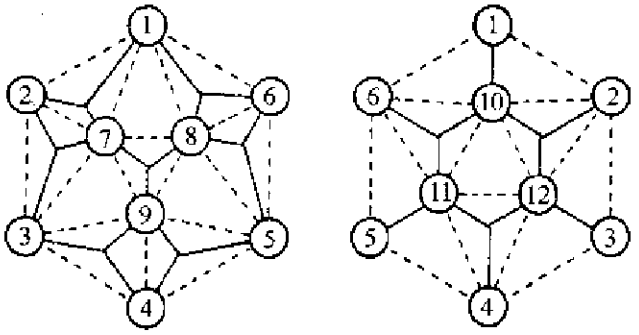


图 12.1.5 B_{12}单元中的化学键（有 3 个 2c-2e B—B 键：1-10，5-11 和 3-12，还有 10 个 BBB 3c-2e 键：例如 1-2-7，1-6-8，…）

每个B_{12}单元的 36 个电子的分配情况如下：26 个电子用于骨干中的化学键，其余 10 个用于三角二十面体之间的化学键。在 α-三方硼结构中，每个三角二十面体被同一层 6 个三角二十面体所包围（见图 12.1.1），它们是通过 6 个 3c-2e 键连成。每个 B 原子对 1 个 3c-2e 键平均贡献 2/3 个电子，这样每个三角二十面体提供 $6\times\frac{2}{3}=4$ 个电子。每个三角二十面体还和相邻两层的 6 个三角二十面体连接（图 12.1.2），这些键是正常的 2c-2e B—B 共价键，每个三角二十面体要贡献 6 个电子。所以每个B_{12}三角二十面体电子总数是 $26+4+6=36$ 个电子。

在 β-三方硼中，六方晶胞参数为 $a=1.0944$ nm，$c=2.381$ nm，晶胞中包含 $3\times105=315$ 个 B 原子，空间群为 $R\bar{3}m$，在此晶体结构中，存在很有趣的B_{84}多面体单元，这个单元可从B_{12}出发来理解：中心为B_{12}三角二十面体，其中每个 B 原子，向外按径向和 12 个B_6"半个三角二十面体"连接，这种连接就像 12 把外翻的伞连接在三角二十面体的每个顶点上，如图 12.1.6。

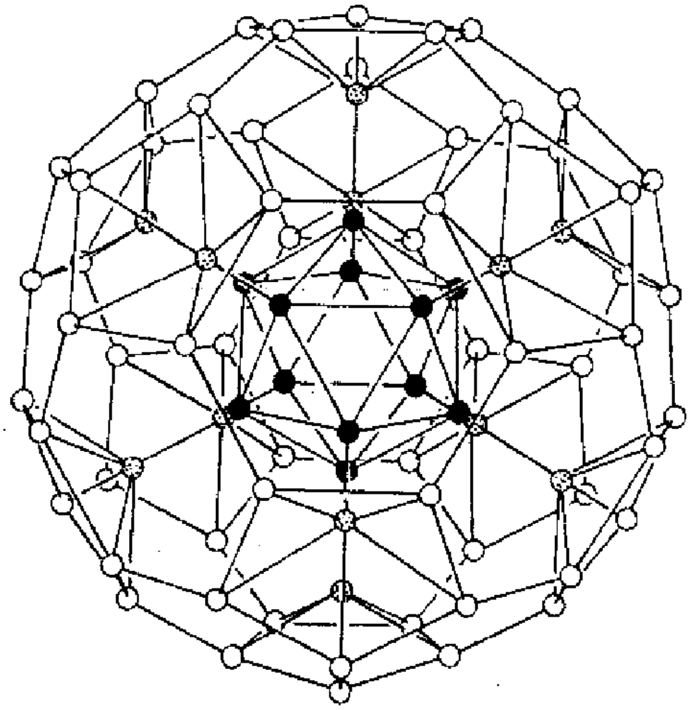


图 12.1.6 B_{84}单元的结构（一组带点的球代表 12 个 B 原子，它们将中心的B_{12}单元（黑球）和外表的B_{60}壳层（白球）连接在一起）

每把伞开口处的 5 个 B 原子又和其他伞的 B 原子共同组成大的多面体。这个加大的由 60 个 B 原子组成的多面体的几何学，恰好和球碳-60 (C_{60})一样。所以，B_{84}单元也可看作由一个 B_{60}的壳层通过 12 个处在五次轴上的 B 原子和中心的 B_{12}三角二十面体连接组成。

12.2 硼 化 物

12.2.1 金属硼化物

硼和金属能形成多种形式的硼化物，其中二元硼化物 M_xB_y已知有数百种。当硼化物中 B 原子所占比例较少时，常以孤立原子出现；当硼原子的比例增加，B 原子倾向于互相结合在一起，形成多种不同的形式：B_2 原子对、B_n单链、B_n双链、平面网格和 B_6，B_{12}等多面体。表 12.2.1 列出若干金属硼化物的计量化学式和结构。

表 12.2.1 金属硼化物和计量化学式和结构

化学式	实例	硼原子的连接和图号
M_4B	Mn_4B，Cr_4B	孤立 B 原子，图 12.2.1(a)
M_3B	Ni_3B，Co_3B	
M_5B_2	Pd_5B_2	
M_7B_3	Ru_7B_3，Re_7B_3	
M_2B	Be_2B，Ta_2B	
M_3B_2	V_3B_2，Nb_3B_2	B_2 原子对，图 12.2.1(b)
MB	FeB，CoB	曲折 B 原子链，图 12.2.1(c)
$M_{11}B_8$	$Ru_{11}B_8$	带枝链的链，图 12.2.1(d)
M_3B_4	Ta_3B_4，Cr_3B_4	双链，图 12.2.1(e)
MB_2	MgB_2，AlB_2	平面六角形层，图 12.2.1(f)
MB_4	LaB_4，ThB_4	B_6 八面体和 B_2 原子连成三维骨架，图 12.2.2(a)
MB_6	CaB_6	B_6 八面体连成三维骨架，图 12.2.2(b)
MB_{12}	YB_{12}，ZrB_{12}	B_{12}呈立方八面体，图 12.2.3(a)
MB_{15}	NaB_{15}	B_{12}呈三角二十面体[图 12.2.3(b)]和 B_3 单元组成
MB_{66}	YB_{66}	$B_{12}(B_{12})_{12}$大的三角二十面体三维骨架

下面就表中所描述的部分结构作进一步说明：

AlB_2 结构中，B 原子的层和 Al 原子的层交替排列，所以六方晶胞(如图中虚线所示)中只包含 1 个 Al 和 2 个 B 原子，B—B 键长 175 pm。B 原子处在由 6 个 Al 原子组成的三方棱柱体中，Al 原子处在 12 个 B 原子组成的六方柱体中。

LaB_4 晶体结构属四方晶系，图 12.2.2(a)示出结构沿四重轴的投影。图中示出 B_6 八面体通过 B_2 基团连接成层状结构，相邻层之间通过四重轴上 B_6 八面体顶点相互连接成 B—B 键，把层型结构连接成三维骨架，而大的 La 原子处在两层中心点。每个 La 原子周围有 18 个 B 原子配位，而 B_6 八面体处在由 8 个 La 原子组成的立方体之中。

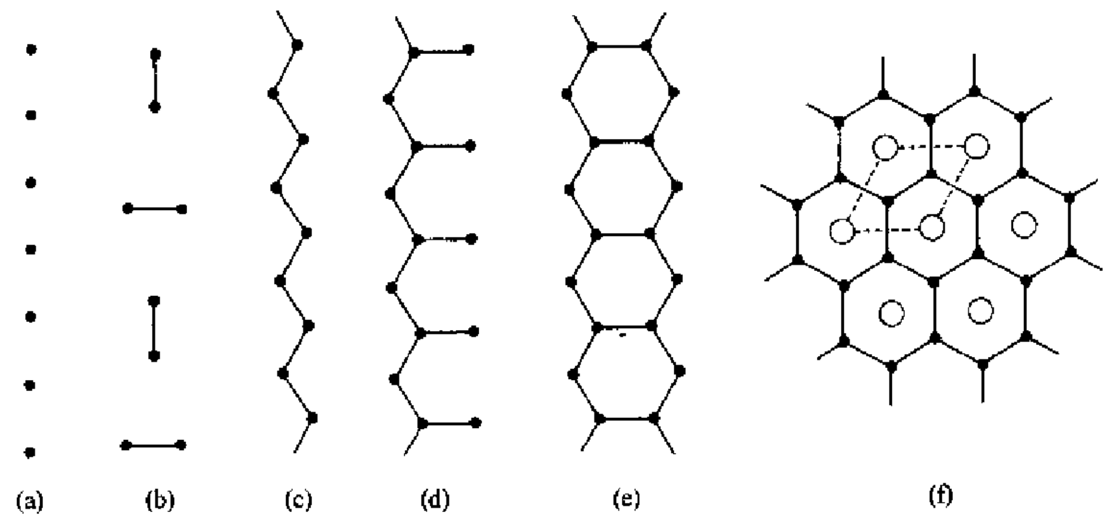


图 12.2.1　若干含硼较少的一些金属硼化物中硼原子的连接情况

CaB_6 的结构示于图 12.2.2(b)。在此结构中，硼原子全部组成 B_6 八面体，各个顶点通过 B—B 键互相连接成三维骨架，它具有立方晶系的对称性。八个 B_6 多面体围成立方体，中心放 Ca 原子。这样，每个 Ca 原子有 24 个 B 原子配位，距离都相等。

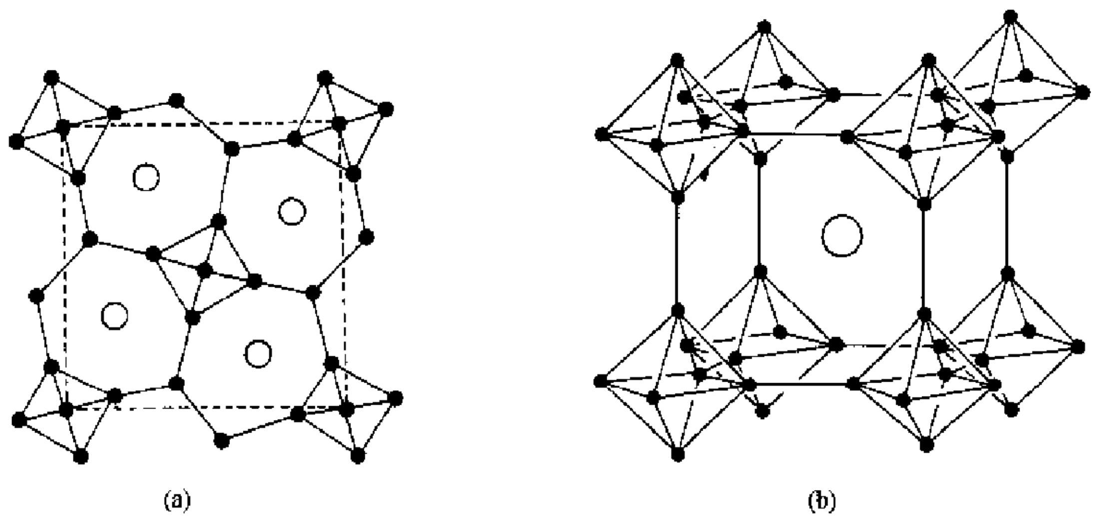


图 12.2.2　(a) LaB_4 的结构；(b) CaB_6 的结构

在高硼的金属硼化物中，存在 B_{12} 结构单元，在 YB_{12} 中 B_{12} 呈立方八面体，如图 12.2.3(a) 所示；在 NaB_{15} 中 B_{12} 单元为三角二十面体，如图 12.2.3(b)所示。这两种结构单元在结构上有着内在联系，只要将原子进行少许位移，就会从一种构型变为另一种构型。图(a)中所示的箭头就是表示原子位移的方向。

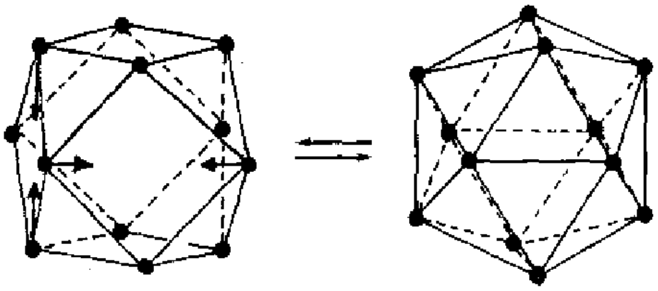


图 12.2.3 (a) 立方八面体形的 B_{12} 单元和(b)三角二十面体形的 B_{12} 单元
(这两种结构单元可通过原子的位移而互相转变,图 a 中箭头只画了前面部分)

稀土硼化物中稀土离子的半径影响着它们存在的结构型式,如表 12.2.2 所示。

表 12.2.2 稀土硼化物存在的结构型式随正离子半径变化情况

稀土离子	半径/pm	结构型式				
		YB_{12}	AlB_2	YB_{66}	ThB_4	CaB_6
Eu^{2+}	117					+
La^{3+}	103				+	+
Ce^{3+}	101				+	+
Pr^{3+}	99				+	+
Nd^{3+}	98			+	+	+
Sm^{3+}	96			+	+	+
Gd^{3+}	94		+	+	+	+
Tb^{3+}	92	+	+	+	+	
Dy^{3+}	91	+	+	+	+	
Y^{3+}	90	+	+	+	+	
Ho^{3+}	90	+	+	+	+	
Er^{3+}	89	+	+	+	+	
Tm^{3+}	88	+	+	+	+	
Yb^{3+}	87	+	+	+	+	
Lu^{3+}	86	+	+	+	+	

金属硼化物都很硬、熔点高、抗腐蚀、能导电,有的还具有超导性,所以这类化合物有着重要应用的潜质。2001 年初发现 MgB_2 具超导性能,临界温度高达 39K,其物理性质近似超导核磁共振仪内的 Nb_3Sn 类的金属化合物。

12.2.2 非金属硼化物

硼能够和许多非金属元素形成非金属硼化物。其中硼的氧化物 B_2O_3 在工业上是制造玻璃的重要原料,它和硅酸盐一起形成硼硅玻璃,化学仪器中常用的 Pyrex 玻璃就是一种硼硅玻璃。硼的氧化物通常进一步反应形成硼酸和硼酸盐,它们将在 12.5 节中专节讨论。下面就其他重要的非金属硼化物分别进行讨论。

1. 硼碳化合物

硼碳化合物是一类具有潜在应用价值的高温 p-型热电材料,其组成可变:$B_{1-x}C_x$,$0.1<x$

<0.2。组成 $B_{13}C_2$ 的化合物由 B_{12} 和 CBC 单元结晶成三方晶体，空间群为 $R\bar{3}m$。$B_{13}C_2$ 的结构和 α-硼相似，只是在三重轴上增加线型 C-B-C 基团将 B_{12} 连接在一起如图 12.2.4 所示。为了清楚起见，图中菱面体晶胞 8 个顶角上的 B_{12} 画了 3 个，其他 5 个只将在晶胞内的硼原子画出。长期以来认为组成为 B_4C 的化合物是由 $B_{11}C$ 和 CBC 所组成。现在的研究更倾向于 C 无序地置换了 B_{12} 中部分的 B，组成仍接近于 B_{12} 和 CBC。

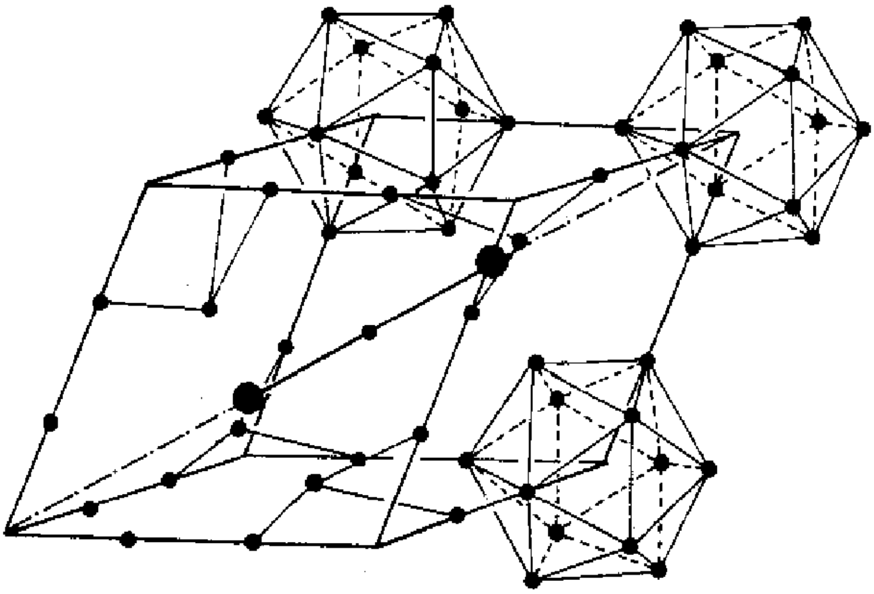
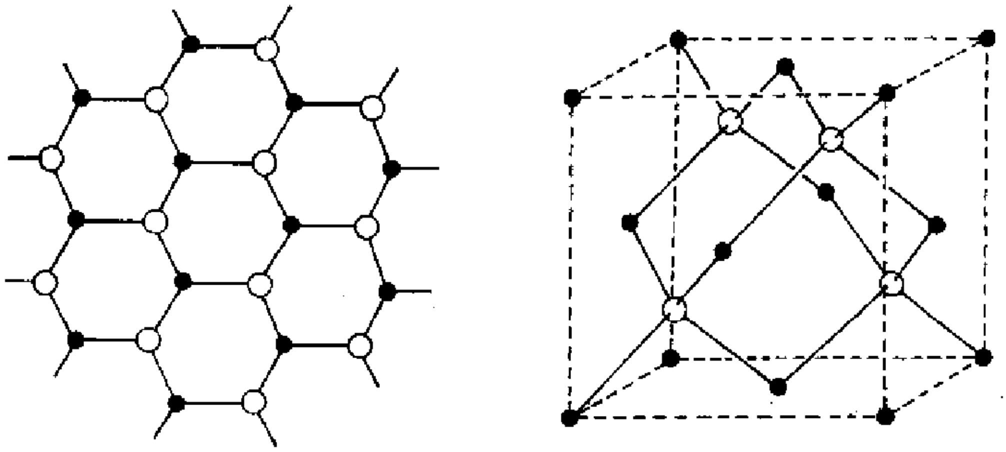


图 12.2.4　$B_{13}C_2$ 的结构

（结构由 B_{12} 和 CBC 单元组成，小黑球代表 B 原子，大黑球代表 C 原子）

2. 硼氮化合物

硼氮化合物 BN 和 CC 是等电子体。BN 和碳一样可以形成像石墨那样的平面六角形的层状结构，如图 12.2.5(a)所示，它的力学性能像石墨，质地柔软，但光电性和石墨不同，是白色的绝缘体。BN 也可以形成金刚石那样的立方晶体，如图 12.2.5(b)所示，它的硬度仅次于金刚石。由于它在高温下不会和铁发生反应，可用以高速切削钢铁。

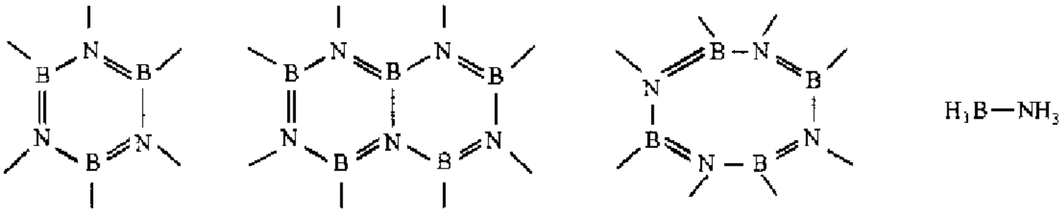


(a)　　(b)

图 12.2.5　BN 的结构

(a) 类似于石墨；(b) 类似于金刚石

由 BN 衍生的许多化合物，可看作有机化合物中的两个相邻的 C 原子同时被 BN 两个原子置换，因而形成多种形式的硼氮化合物：



硼能与磷和砷分别形成 $B_{12}P_2$ 和 $B_{12}As_2$ 硼化物，它们的结构和图 12.2.4 中所示的 B_{12}(CBC)的结构相似，只要把三重轴上的 CBC 单元分别由 P_2 和 As_2 置换即可。

3. 硼的卤化物

硼和卤素形成 BX_3 化合物。BX_3 和 Al_2X_6 不同，前者保持平面的单体，后者为了满足 Al 的八隅律而成二聚体。差异的原因在于 B 原子较小，当它利用 sp^2 杂化轨道和 X 形成 σ 键后，B 原子剩余的、垂直于平面的、空的 p_z 轨道，能有效地和 X 原子的 p_z 轨道叠加，接受 X 原子的非键电子对形成 π_4^6 离域键，增强了 B—X 键，使 B—X 键的键长缩短，键能增大。表 12.2.3 列出 BX_3 分子的键长、键能及其性质。

BX_3 都是 Lewis 酸，其强度决定于分子中离域 π 键的强弱，离域 π 键强，分子保持平面构型的能力强，酸的强度弱。由于 π 键从 BF_3 到 BI_3 逐渐减弱，BX_3 的 Lewis 酸的强度从 BF_3 到 BI_3 逐渐增强。

表 12.2.3　BX_3 分子的键长、键能及其性质*

分子	B—X 键长/pm	r_B+r_X 加和值/pm	键能/kJ·mol⁻¹	mp/K	bp/K
BF_3	130	152	645	146	173
BCl_3	175	187	444	166	286
BBr_3	187	202	368	227	364
BI_3	210	221	267	323	483

* 表中 r_B 和 r_X 分别指 B 和卤素 X 原子的共价单键半径。

此外硼的卤化物还包括已制得的 B_4Cl_4 和 B_4Br_4。在 B_4Cl_4 分子中，B_4 采用四面体构型，B—B 间距离为 171 pm，相应的 B_4H_4 或 $B_4H_4^{2-}$ 并不存在。在此 B_4Cl_4 分子中，除去 4 个 2c-2e 的 B—Cl 键外，在 4 个 B 三角形面上均形成了 3c-2e 的 BBB 键。此外，Cl 原子的孤对电子与 BBB 键起了 σ-π 相互作用，稳定了这种结构。

12.3　硼烷和碳硼烷

12.3.1　硼烷和碳硼烷分子的几何结构

硼烷和碳硼烷具有很特别的结构，其中一部分已通过 X 射线衍射和电子衍射法测定出来。图 12.3.1 和 12.3.2 分别示出一些硼烷和碳硼烷的结构。

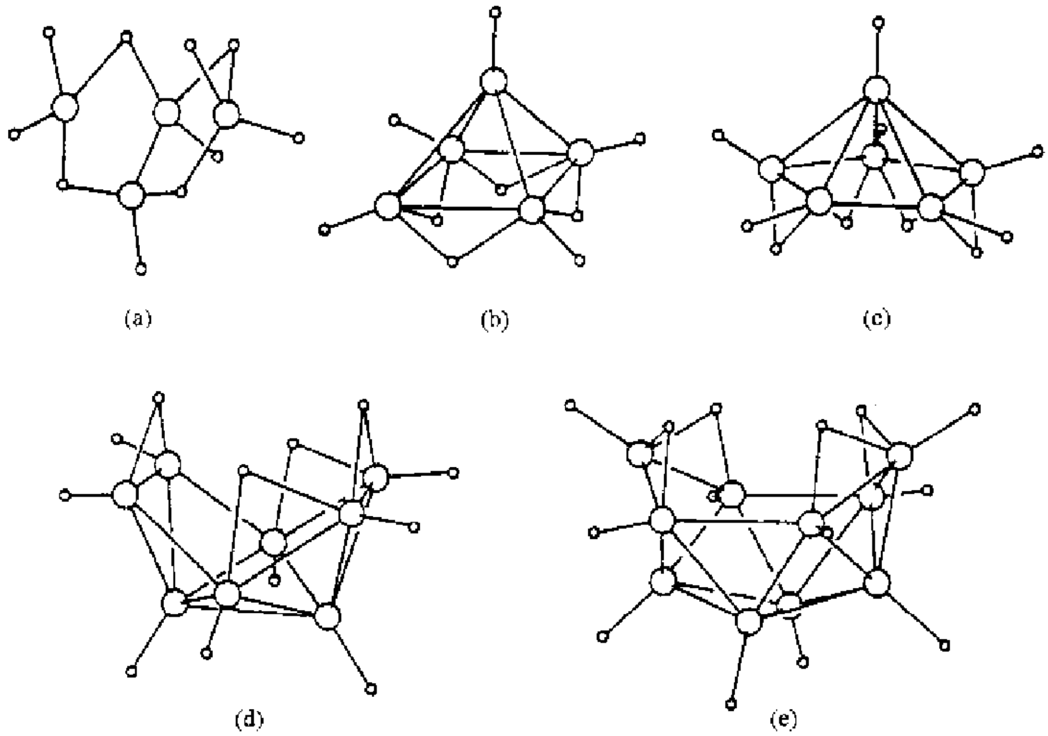


图 12.3.1 硼烷的结构 (a) B_4H_{10}; (b) B_5H_9; (c) B_6H_{10}; (d) B_8H_{12}; (e) $B_{10}H_{14}$

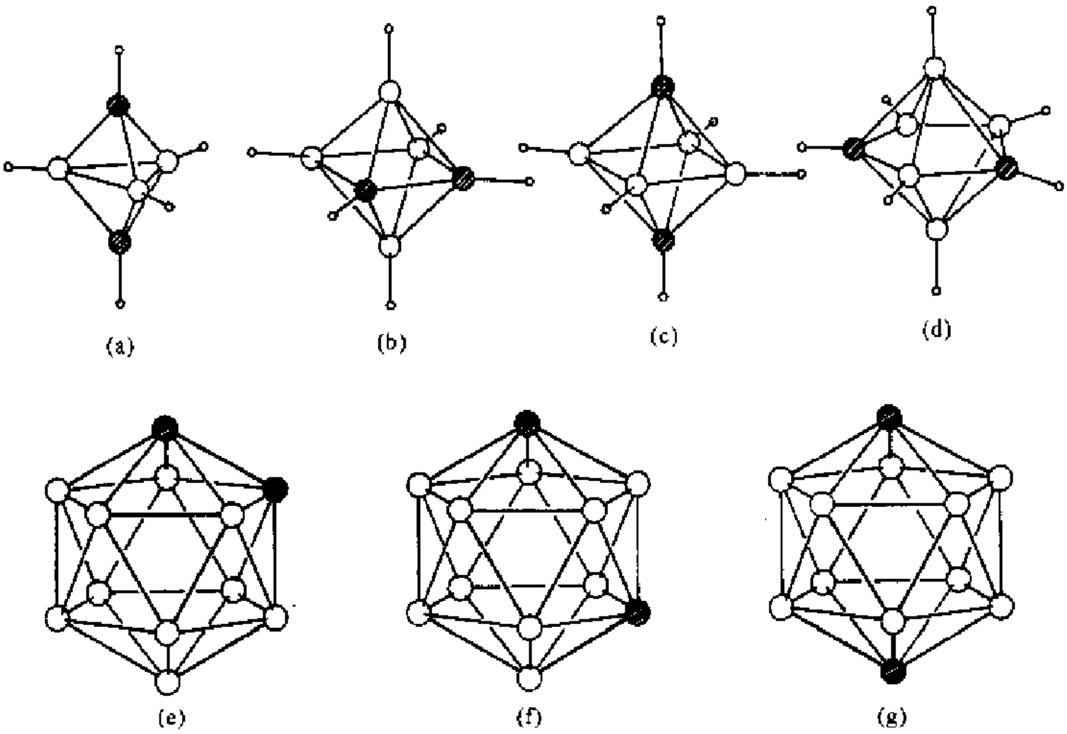


图 12.3.2 碳硼烷的结构 (a) 1,5-$C_2B_3H_5$; (b) 1,2-$C_2B_4H_6$; (c) 1,6-$C_2B_4H_6$; (d) 2,4-$C_2B_5H_7$; (e～g) $C_2B_{10}H_{12}$的三种异构体(为清楚起见略去 H 原子)

12.3.2 3c-2e BHB 和 BBB 键的描述

1. BHB 3c-2e 氢桥键

三中心二电子氢桥键在一些元素的氢化物中形成，例如 B_2H_6，$(BeH_2)_x$ 和 Al_2H_6 等。B_2H_6 的结构经电子衍射测定示于图 12.3.3 中。

对 B_2H_6 中的化学键可简单近似描述如下：每个硼原子利用它的 2 个 sp^3 杂化轨道和 2 个价电子，和 4 个端接的 H 原子形成 4 个正常的 2c-2e B—H σ 键。这样每个 B 原子还剩余 2 个 sp^3 杂化轨道和 1 个电子，它们和 2 个 H 原子形成 2 个 BHB 3c-2e 键。在每个 BHB 桥键中，每个 B 原子各出一个 sp^3 杂化轨道：ψ_{B1} 和 ψ_{B2}，和 H 原子的 1s 轨道 ψ_H，互相叠加组合形成 3 个分子轨道：

$$\psi_1 = \frac{1}{2}\psi_{B1} + \frac{1}{2}\psi_{B2} + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_H$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{B1} - \psi_{B2})$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2}\psi_{B1} + \frac{1}{2}\psi_{B2} - \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_H$$

ψ_1 的轨道叠加和分子轨道能级高低分别示意于图 12.3.4(a)和(b)中。由于端接 B—H 键强于 B—H—B 桥键，按 VSEPR 理论，两个 B—H 间的键角(122°)应大于两个桥键形成的 H_b—B—H_b 键角(97°)。

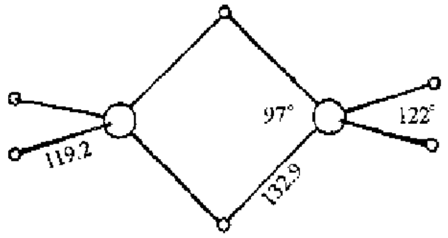


图 12.3.3 B_2H_6 的分子结构(键长单位为 pm)

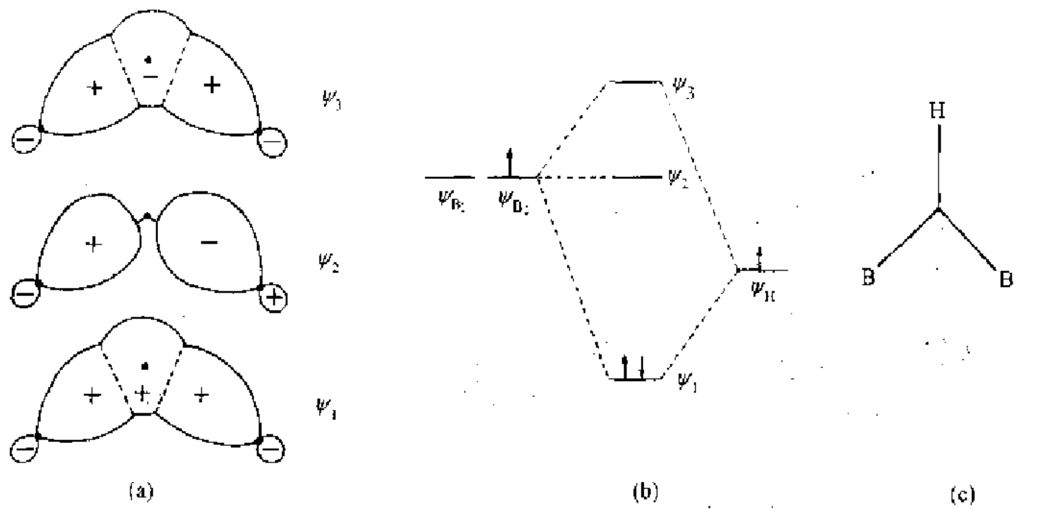
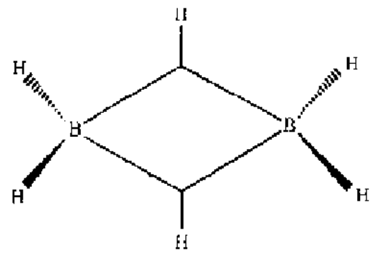


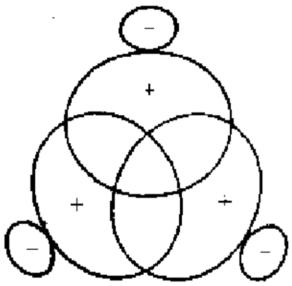
图 12.3.4 BHB 3c-2e 键的形成和分子轨道能级高低情况示意图

3 个分子轨道由 3 个原子轨道组合得到。2 个 B 原子和 2 个 H 原子要形成 2 个 BHB 桥键，每个键只分配到 2 个电子，填入能级最低的 ψ_1 成键轨道中，故称为三中心二电子(3c-2e) BHB 氢桥键。图 12.3.4(c)是 3c-2e BHB 键的一种简化表示法。这样含有 2 个等同的 BHB 3c-2e键的 B_2H_6 分子的结构式可表达如下：



2. 3c-2e 封闭式 BBB 键

另一种三中心二电子键是封闭式 BBB 键，在碳硼烷中则有类似的 BBC 或 BCC 3c-2e 键。封闭式 BBB 3c-2e 键可看作由处在等边三角形三个顶点上的 B 原子各出 1 个 sp^3 轨道，朝向三角形中心互相叠加形成。和 3c-2e BHB 键相似，3 个分子轨道只有能级最低的成键轨道由 2 个电子占据。图 12.3.5 示出 3c-2e BBB 键的成键轨道的轨道叠加情况及其简单表示式。



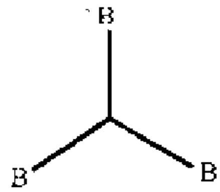


图 12.3.5 3c-2e BBB 键中成键分子轨道的形成(左)及其简单表示式(右)

12.3.3 硼烷结构的拓扑描述和规则

在硼烷中，价电子的总数不能满足每两个相邻原子的连线都有一对电子，电子的缺乏，需要形成 3c-2e 键来补偿。*styx* 数码是较好地用作定域键的描述。

styx 数码是分别表示在一个硼烷分子中下列 4 种型式化学键的数目，如图 12.3.6 所示。

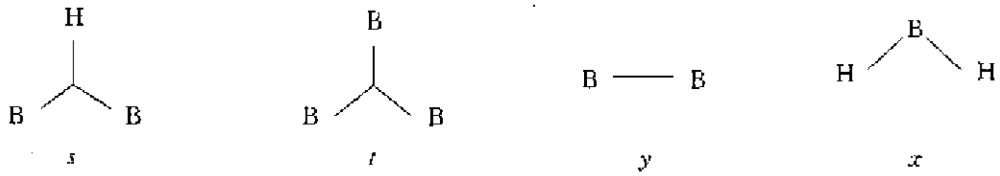


图12.3.6 *styx*数码

一些硼烷的分子结构及其 *styx* 数码示于图 12.3.7 中。

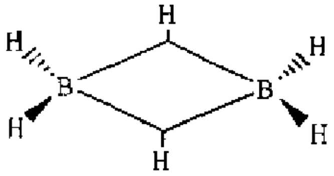
利用价键理论(VB)描述硼烷中的化学键，必须遵循下列规则：

a. 每一对相邻的硼原子由一个 B—B，BBB 或 BHB 键连接。

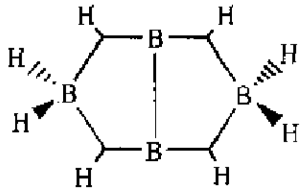
b. 每个硼原子利用它的 4 个价轨道去成键，以达到八电子组态。

c. 两个硼原子不能同时通过二中心 B—B 键和三中心 BBB 键或同时通过二中心 B—B 键和三中心 BHB 键结合。

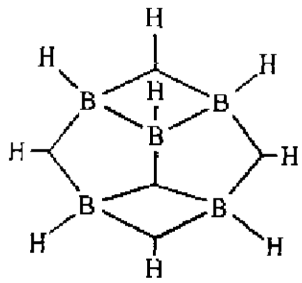
d. 每个 B 原子至少和 1 个端接 H 原子结合。



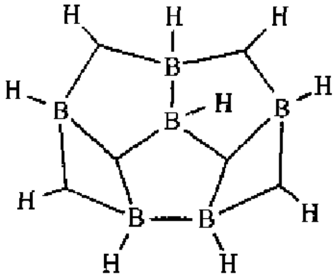
B_2H_6
2002



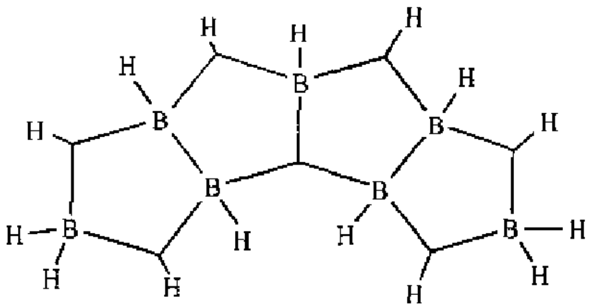
B_4H_{10}
4012



B_5H_9
4120



B_6H_{10}
4220



B_7H_{15}
6122

图 12.3.7 一些硼烷的分子结构及其 *styx* 数码

12.4 键价和硼烷的结构

12.4.1 分子骨干中的键价

一个分子的几何结构和它的价电子数目密切相关。一个由主族元素(H 和 He 除外)组成的分子,其中每个原子都倾向于达到稳定的八电子层的电子组态,即遵循八隅律。一个由过渡金属和其他元素组成的分子,每个过渡金属原子倾向于达到惰性气体电子组态,即遵循 18 电子规则。每个原子为了达到 8 电子或 18 电子组态所需的电子,是由分子中其他原子通过形成共价键提供。所以分子骨干的几何结构主要是由它的价电子总数及其包含的化学键所决定。大多数已知的分子遵循这一规则。

按照价键理论,有机分子和硼烷分子为了它们的稳定性,需要每个主族元素原子在它们的 4 个价轨道(ns 和 np)中填入 8 个电子,这些电子由原子本身及和它成键的其他原子提供。同样地,对过渡金属化合物为了达到它们的稳定性,需要在每个过渡金属原子的 9 个价轨道[$(n-1)d$, ns 和 np]中填入 18 个电子,这些电子由过渡金属原子本身以及它周围的配位体提供。按分子轨道理论的语言,八隅律和 18 电子规则可表述为:所有的成键分子轨道和非键分子轨道都填满电子,而 HOMO 和 LUMO 之间存在较大的能隙。

对一个由 n 个主族元素组成而形成链形、环形、笼形或骨架形的分子骨干 M_n,g 为分子骨干的总电子数目。当一个共价键在两个 M 原子间形成,每个原子都在它的价层有效地得到 1 个电子。为了使整个分子骨干满足八隅律,原子之间应有 $\frac{1}{2}(8n-g)$ 对电子形成共价键。这些

成键的电子对数目定义为分子骨干的键价 b.

$$b=\frac{1}{2}(8n-g) \tag{12.4.1}$$

当分子骨干中价电子的总数少于价层轨道数，形成正常的 2c-2e 键不足以补偿电子的缺乏，对这种缺电子化合物通常发现存在 3c-2e 键，其中三个原子共享一对电子，所以一个 3c-2e 键可起着补偿缺少 4 个电子的作用，相当于键价为 2。

许多化合物具有金属-金属键。一个金属原子簇可以定义为金属原子间直接成键的多核化合物。一个金属原子簇的金属原子常称作骨干原子，而其余的非金属原子和基团则作为配位体。(注意含有金属-金属键的二核络合物不能称作原子簇，但常和原子簇化合物一起讨论。)按照 18 电子规则，过渡金属原子簇的键价为：

$$b=\frac{1}{2}(18n-g) \tag{12.4.2}$$

对于一个由 n_1 个过渡金属原子和 n_2 个主族元素原子组成的骨干，例如过渡金属硼烷，其键价可计算如下：

$$b=\frac{1}{2}(18n_1+8n_2-g) \tag{12.4.3}$$

在一般情况下，一个分子骨干或原子簇 M_n 的键价可以由式(12.4.1)到(12.4.3)计算，在其中 g 代表这个体系的价电子数目。如果一个化合物的 b 值和常用的价键结构式中相邻原子间连线的数目相同，称为电子数准确化合物。

g 值可由下列数目加和而得：

a. 组成分子骨干 M_n 的 n 个原子的价电子数。

b. 配位体提供给 M_n 的电子数。

c. 化合物所带的正、负电荷数，例如 $B_6H_6^{2-}$ 带 2 个电子。

最简单的计算 g 值的方法是按骨干原子不带净电荷来计算，配位体只算提供的电子数。像NH_3，PR_3和 CO 等配位体，每个提供两个电子。非桥联的卤素原子、H 原子、CR_3 和 SiR_3 基团等则提供一个电子。一个二桥联的 μ_2-卤素原子提供 3 个电子，一个三桥联的 μ_3-卤素原子提供 5 个电子等等。表 12.4.1 列出各种配位体在它们的配位形式下提供电子的数目。

表 12.4.1 配位体提供给分子骨干的电子数目(骨干原子作不带净电荷计算)

配位体	配位形式	电子数目	配位体	配位形式	电子数目
H	μ_1, μ_2, μ_3	1	NR_3, PR_3	μ_1	2
B	int	3	NCR	μ_1	2
CO	μ_1, μ_2, μ_3	2	NO	μ_1, μ_2, μ_3	3
CR	μ_3, μ_4	3	OR, SR	μ_1	1
CR_2	μ_1, μ_2	2	OR, SR	μ_2	3
CR_3, SiR_3	μ_1, μ_2	1	O, S, Se, Te	μ_2	2
η^2-C_2R_2	μ_1	2	O, S, Se, Te	μ_3	4
η^2-C_2R_4	μ_1	2	O, S	int	6
η^5-C_5R_5	μ_1	5	F, Cl, Br, I	μ_1	1
η^6-C_6R_6	μ_1	6	F, Cl, Br, I	μ_2	3
C, Si	int	4	Cl, Br, I	μ_3, μ_4	5
N, P, As, Sb	int	5	PR	μ_3, μ_4	4

* μ_1 = 端接配位体，μ_2 = 桥连 2 个原子配位体，μ_3 = 桥连 3 个原子配位体，int = 填隙原子。

12.4.2 封闭型硼烷的化学键

通式为 $B_nH_n^{2-}$ 的硼烷和等电子的碳硼烷 $CB_nH_n^-$ 和 $C_2B_{n-2}H_n$ 具有封闭型的结构，在其中 n 个骨干中的 B 和 C 原子处在由三角形面结合而成的多面体的顶点上，对于 $B_nH_n^{2-}$ 封闭型硼烷

$$b=\frac{1}{2}[8n-(4n+2)]=2n-1 \tag{12.4.4}$$

从封闭型硼烷的几何结构看，$styx$ 数码中的 s 和 x 均为 0。每个 3c-2e BBB 键相当于键价值为 2。所以

$$b=2t+y \tag{12.4.5}$$

由(12.4.4)式和(12.4.5)式得：

$$2t+y=2n-1 \tag{12.4.6}$$

由于 $B_nH_n^{2-}$ 的价电子对的总数为$(2n+1)$，其中 n 个电子对用于和 H 原子成键。剩余$(n+1)$个电子对用于在 B_n 骨干中形成 2c-2e B—B 键(y)和 3c-2e BBB 键(t)。所以

$$t+y=n+1 \tag{12.4.7}$$

从(12.4.6)式和(12.4.7)式可得

$$t=n-2 \tag{12.4.8}$$

$$y=3 \tag{12.4.9}$$

由(12.4.9)式可见，每个封闭型硼烷 $B_nH_n^{2-}$ 在它的价键结构式中准确地具有 3 个 B—B 键。

表 12.4.2 列出 $B_nH_n^{2-}$ 的键价和其他数据。注意 n 是从 5 开始，而不是从 4 开始。对 $B_4H_4^{2-}$，$t=2$，$y=3$ 它就不能满足一个四面体形硼烷结构的规则(c)(参看 12.3 节)。图 12.4.1 示出一些封闭型硼烷的定域键描述(只示出一种方式，但对每个分子都将它的正面和背面都表示出来)。在 $B_nH_n^{2-}$ 中的两个负电荷对加强由 n 个(BH)单元组成一个三角形多面体是必要的。除 $B_5H_5^{2-}$ 外，键价 b 的数值总是小于多面体棱边的数目。

表 12.4.2 在封闭型 $B_nH_n^{2-}$ 中的 $styx$ 数码和键价

n	$styx$	键价，b	棱边数	面数	$t+y$(骨干电子对数)
5	0330	9	9	6	6
6	0430	11	12	8	7
7	0530	13	15	10	8
8	0630	15	18	12	9
9	0730	17	21	14	10
10	0830	19	24	16	11
11	0930	21	27	18	12
12	0,10,30	23	30	20	13

在封闭型硼烷 B_n 骨干的化学键中含有$(n-2)$个 BBB 3c-2e 键和 3 个 B—B 2c-2e 键。这些键需要$(n-2)+3=n+1$ 个电子对。这一结论有时被称为多面体骨干电子对理论或更普遍地称为 Wade 规则：一个稳定的封闭型有 n 个顶点的原子簇化合物需要$(2n+2)$个骨干电子。

和 $C_2B_{10}H_{12}$ 等电子的物种，$CB_{11}H_{12}^-$，$NB_{11}H_{12}$ 以及它们的衍生物已经制得。它们都有着相同数目的骨干原子和相同的键价，所以它们是等同结构的化合物。

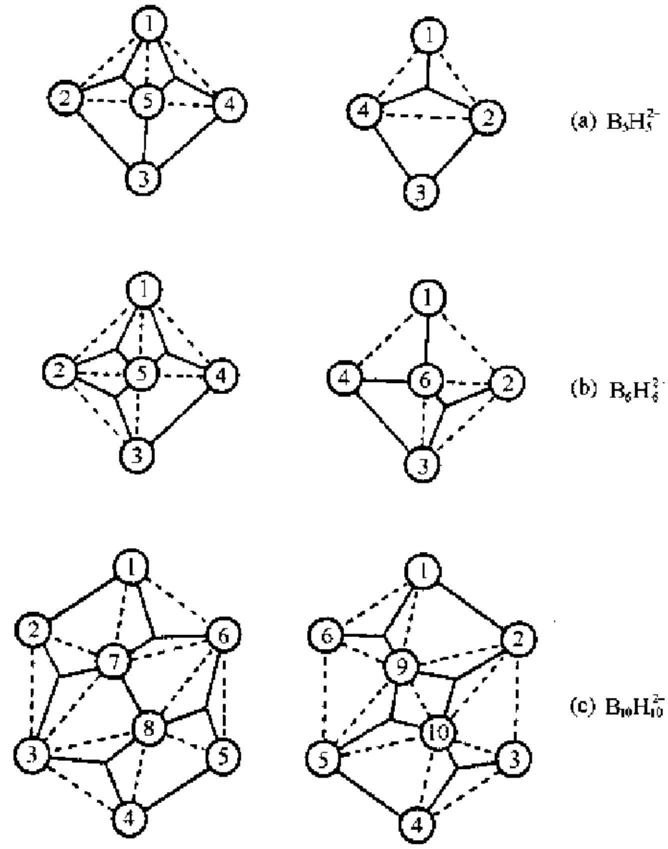


图 12.4.1 一些封闭型硼烷的定域键描述

[($B_{12}H_{12}^{2-}$)已在图 12.1.5 中描述。每个分子均示出它的正面和背面]

12.4.3 鸟巢型和蛛网型硼烷中的化学键

鸟巢型(nido)和蛛网型(arachno)硼烷是分别指具有 B_nH_{n+4}及 B_nH_{n+6}化学式的化合物。鸟巢型硼烷的结构类似于封闭型硼烷，只是比相应的硼烷少一个顶点。例如在 B_5H_9 中 5 个 B 原子处在八面体的 5 个顶点上，而第 6 个顶点不被占据。与此相似，含 n 个骨干原子的蛛网型硼烷则可看作有 $n+2$ 个顶点的多面体其中有两个顶点不被占据，例如 B_4H_{10}中的 B 原子是处在八面体的 4 个顶点上，而相邻的 2 个顶点不被占据。

图 12.4.2 示出(a)封闭型 $B_7H_7^{2-}$，(b)鸟巢型 B_6H_{10}和(c)蛛网型 B_5H_{11}间的关系。封闭型 $B_7H_7^{2-}$ 的结构是一五角双锥，如图(a)。鸟巢型 B_6H_{10}中的 6 个 B 原子处在五角双锥的 6 个顶点上，但轴上的一个位置是空的，如图(b)。蛛网型 B_5H_{11}中的五个 B 原子处在五角双锥的 5 个顶点上，而有相邻的两个顶点是空的，如图(c)。

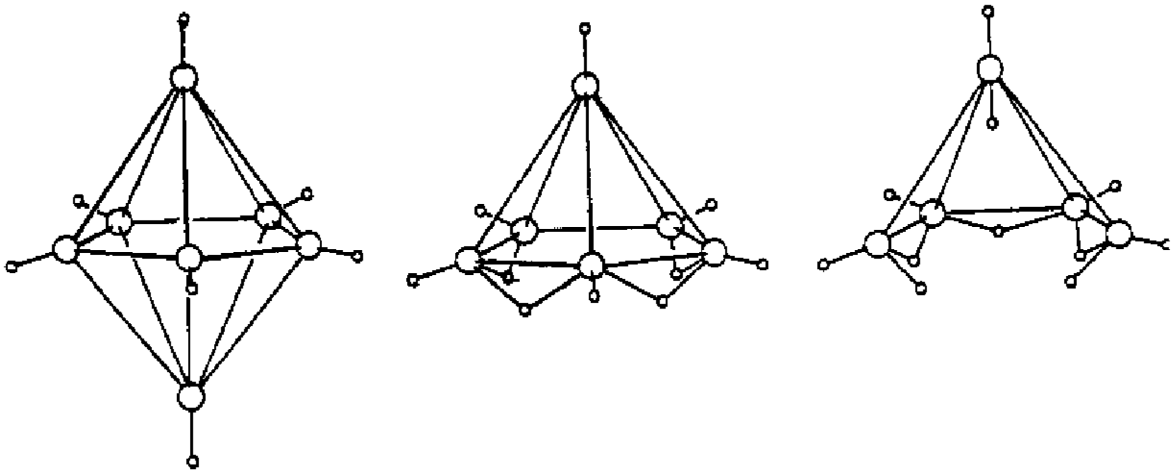
当用 $styx$ 和键价描述鸟巢型硼烷 B_nH_{n+4}(或碳硼烷)的结构时，可得下列关系：

$$b=\frac{1}{2}[8n-(4n+4)]=2n-2 \qquad (12.4.10)$$

$$b=s+2t+y \qquad (12.4.11)$$

由(12.4.10)式和(12.4.11)式得

$$s+2t+y=2n-2 \qquad (12.4.12)$$



(a) 封闭型-$B_7H_7^{2-}$ 30e　　(b) 鸟巢型-B_6H_{10} 28e　　(c) 蛛网型-B_5H_{11} 26e

图 12.4.2　(a) 封闭型 $B_7H_7^{2-}$；(b)鸟巢型 B_6H_{10}和(c)蛛网型 B_5H_{11}的结构关系

B_nH_{n+4}的价电子对的总数等于$\frac{1}{2}(4n+4)=2n+2$，其中$(n+4)$个电子对用于和$(n-4)$个H原子成键，而剩余的电子对则用于在骨干中形成 2c-2e B—B键(y)和 3c-2e BBB键(t)，故

$$t+y=(2n+2)-(n+4)=n-2 \qquad (12.4.13)$$

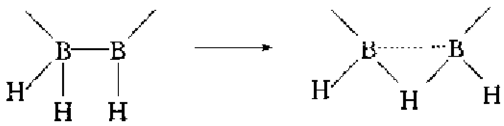
从(12.4.12)式和(12.4.13)式得鸟巢型硼烷 B_nH_{n+4}的各种键型的数目为：

$$t=n-s \qquad (12.4.14)$$

$$y=s-2 \qquad (12.4.15)$$

$$s+x=4 \qquad (12.4.16)$$

一个敞开骨干的物种的稳定性可由形成 3c-2e BHB 键而得到加强。在一个稳定的鸟巢型硼烷中，相邻的H—B—H和B—H基团总是趋向于转化为一个H—BHB—H体系：



因此，$x=0$，$s=4$ 而

$$t=n-4 \qquad (12.4.17)$$

$$y=2 \qquad (12.4.18)$$

表 12.4.3 列出一些鸟巢型硼烷的 B_n 骨架的 $styx$ 数码和键价。图 12.4.3 示出一些鸟巢型硼烷骨架结构中的化学键。

对蛛网型硼烷 B_nH_{n+6}，$styx$ 数码和 n 的关系如下：

$$t=n-s \qquad (12.4.19)$$

$$y=s-3 \qquad (12.4.20)$$

$$x+s=6 \qquad (12.4.21)$$

按照八隅律和分子骨干键价的定义，一个C原子和BH基团是等电子物种。在一个硼烷中，当一个C原子置换一个BH基团，g 值和键价 b 是不变的，碳硼烷的结构也和硼烷一样保

持不变。为了满足 18 电子规律，一个过渡金属原子需要比一个主族元素原子多 10 个电子。两系列实例(a)～(c)和(d)～(f)示于图 12.4.4 中。在其中：

表 12.4.3　鸟巢型硼烷的 *styx* 数码

硼烷	B_4H_8	B_5H_9	B_6H_{10}	B_7H_{11}	B_8H_{12}	B_9H_{13}	$B_{10}H_{14}$
s	4	4	4	4	4	4	4
t	0	1	2	3	4	5	6
y	2	2	2	2	2	2	2
x	0	0	0	0	0	0	0
$s+2t+y=b$	6	8	10	12	14	16	18

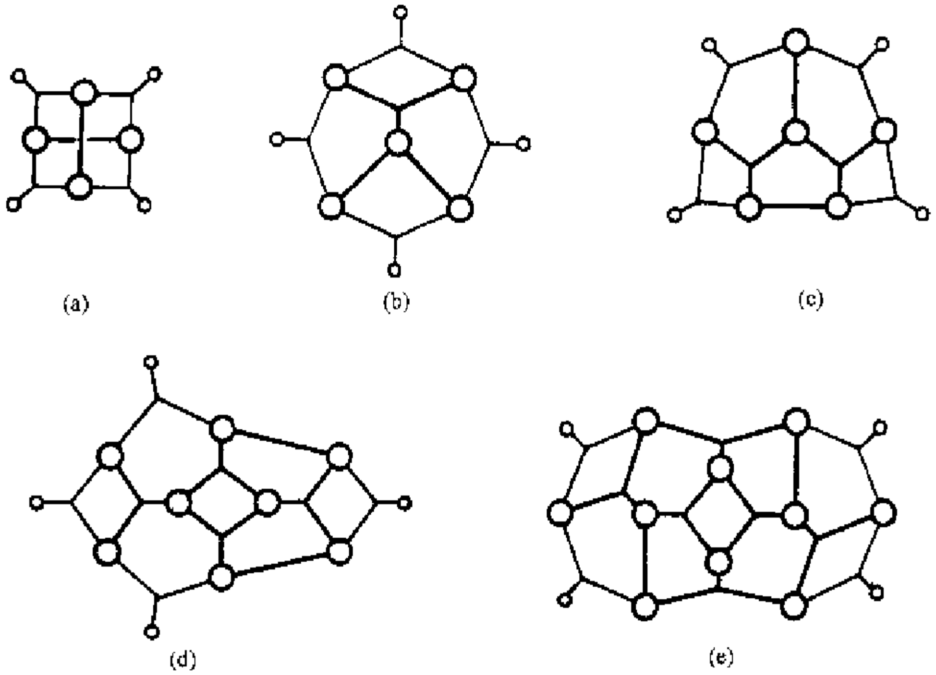


图 12.4.3　一些鸟巢型硼烷骨干结构中的化学键

(a) B_4H_8(4020)，(b) B_5H_9(4120)，(c) B_6H_{10}(4220)，(d) B_8H_{12}(4420)，
(e) $B_{10}H_{14}$(4620)(大球代表 BH 基团的 B 原子，小球代表 BHB 键中的 H 原子)

(a) B_5H_9：$g=5\times3+9\times1=24$

$$b=\frac{1}{2}(5\times8-24)=8$$

(b) CB_4H_8：$g=1\times4+4\times3+8\times1=24$

$$b=\frac{1}{2}(5\times8-24)=8$$

(c) $B_3H_7[Fe(CO)_3]_2$：$g=3\times3+7\times1+2(1\times8+3\times2)=44$

$$b=\frac{1}{2}(2\times18+3\times8-44)=8$$

(d) B_6H_{10}：$g=6\times3+10\times1=28$

$$b=\frac{1}{2}(6\times8-28)=10$$

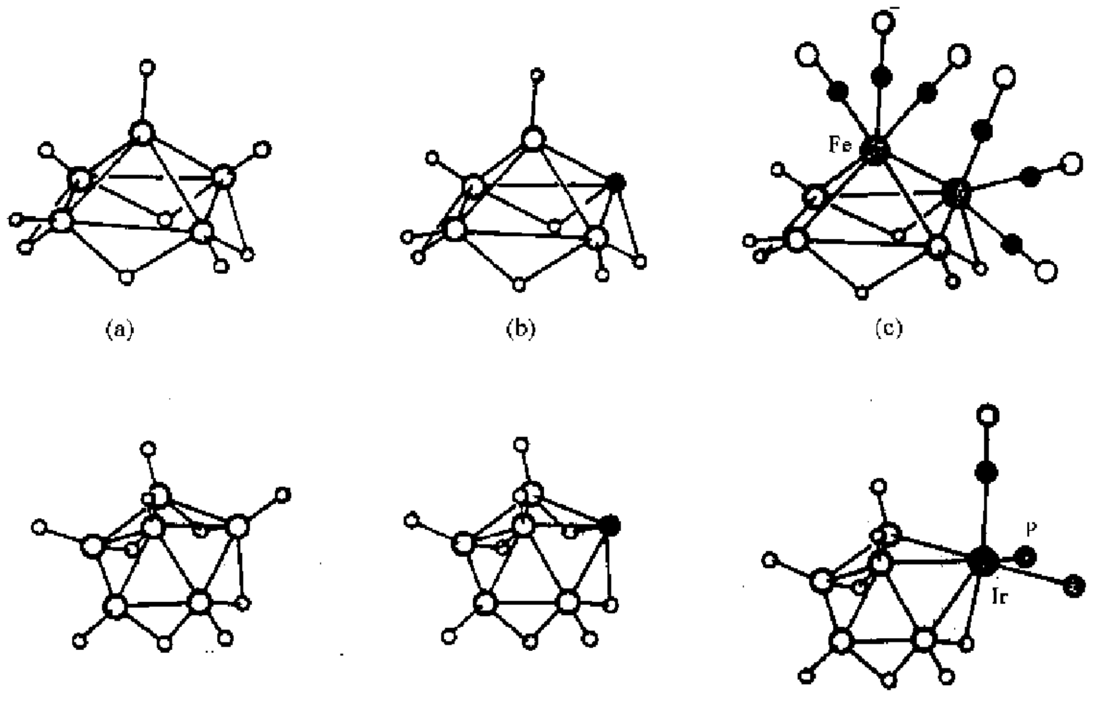


图 12.4.4 硼烷、碳硼烷和金属硼烷的结构

(a) B_5H_9, (b) CB_4H_8, (c) $B_3H_7[Fe(CO)_3]_2$, (d) B_6H_{10}, (e) CB_5H_9, (f) $B_5H_8Ir(CO)(PPh_3)_2$

(e) CB_5H_9: $g=1\times4+5\times3+9\times1=28$

$$b=\frac{1}{2}(6\times8-28)=10$$

(f) $B_5H_8Ir(CO)(PPh_3)_2$: $g=5\times3+8\times1+1\times9+1\times2+2\times2=38$

$$b=\frac{1}{2}(1\times18+5\times8-38)=10$$

12.5 硼酸和硼酸盐

12.5.1 硼酸

硼酸,$B(OH)_3$(又称正硼酸 H_3BO_3),是许多硼化合物水解的正常终点产物。它以薄片状、无色而透明的晶体存在,在其中 $B(OH)_3$ 分子通过氢键形成平面层状结构,如图 12.5.1 所示。

硼酸是弱一元碱基酸($pKa=9.25$)。平面型的 $B(OH)_3$ 分子起 Lewis 酸的作用,它从进来的 OH^- 离子接受一对电子,而不是作为 Brønsted 酸的作用,从它的羟基电离出一个质子:

$$\underset{[sp^2+p(空)]}{(HO)_3B}+:OH^- \longrightarrow \underset{sp^3}{B(OH)_4^-}$$

这种作用正像给体-受体反应:

$$\underset{[sp^2+p(空)]}{F_3B}+:NH_3 \longrightarrow \underset{sp^3}{F_3B\leftarrow NH_3}$$

在上述两个反应中，B 原子的杂化作用从反应物的 sp^2 变为产物的 sp^3。

在 100℃以上，$B(OH)_3$ 部分失水生成偏硼酸 HBO_2，它具有环状三聚体结构 $B_3O_3(OH)_3$，如图 12.5.2 所示。

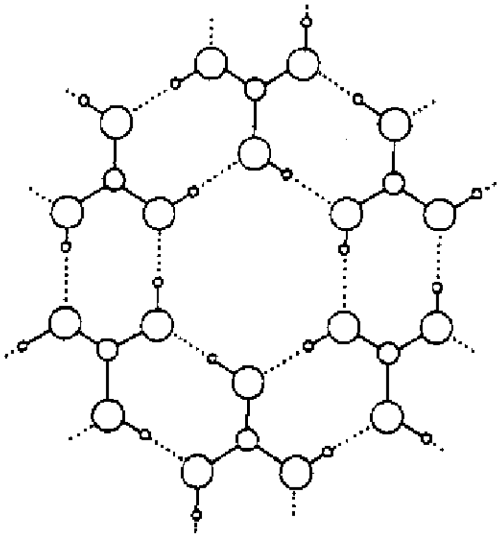


图 12.5.1 $B(OH)_3$ 层的结构

（B—O 136.1pm，O—H…O 272pm）

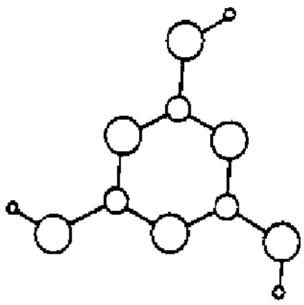
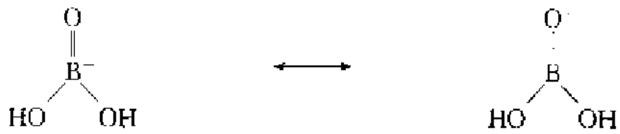


图 12.5.2 $B_3O_3(OH)_3$ 的结构

在稀水溶液中，$B(OH)_3$ 和 $B(OH)_4^-$ 达成平衡。在浓度超过 0.1 M 时，发生缩聚反应而形成寡聚体，例如：$[B_3O_3(OH)_4]^-$，$[B_3O_3(OH)_5]^{2-}$，$[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ 及 $[B_5O_6(OH)_4]^-$ 等。$B(OH)_3$ 失去质子的 Brønsted 酸行为，可在气相中用质谱法观察到。$B(OH)_3$ 和 $B(OH)_4^-$ 完全失去质子形成 BO_3^{3-} 和 BO_4^{5-} 在固相无水金属硼酸盐中发现。首先证实 $BO(OH)_2^-$ 在晶体中存在的化合物是 $(Et_4N)_2[BO(OH)_2]_2B(OH)_3 \cdot 5H_2O$，在其中 $B(OH)_3$ 和它的共轭碱 $BO(OH)_2^-$ 共存。

另一方面，通过下面的方法可制得包含 $BO(OH)_2^-$ 的晶体：将 $(CH_3)_4N^+$ 作为客体模板分子，稳定在以氢键结合的硼酸-尿素负离子的主体之中，得到包含 $BO(OH)_2^-$ 的晶态加合物：$(CH_3)_4N^+ \cdot BO(OH)_2^- \cdot 2(NH_2)_2CO \cdot H_2O$。通过 X 射线衍射法测得 $BO(OH)_2^-$ 的分子构型数据，可判断在下面（Ⅰ）和（Ⅱ）两种结构中，具有 B═O 双键的（Ⅰ）式是主要的。



（Ⅰ）　　　　　　（Ⅱ）

B—O　132.3pm，O—B—OH　124.3°

B—OH　139.5pm，HO—B—OH　111.3°

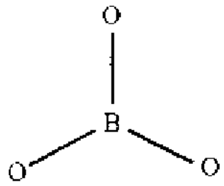
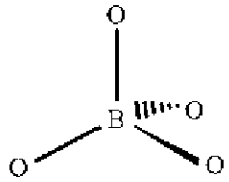
12.5.2 硼酸盐的结构

1. 硼酸盐中的结构单元

硼酸盐由许多种结构单元组成。这些单元则由平面三角形的 BO_3 或者和四面体形的 BO_4

通过共用顶点形成。BO_3 和 BO_4 单元的结构示于表 12.5.1 中。

表 12.5.1　BO_3 和 BO_4 单元的结构

结构		
B 原子的杂化轨道	sp^2	sp^3
B—O 距离范围/pm	128－144	143－155
B—O 距离平均值	136.6	147.5

硼酸盐中的结构单元可分三类，各类结构特征和一些实例如下：

(a) 单元中只含平面三角形 BO_3 的 B 原子

BO_3^{3-}：$Mg_3(BO_3)_2$，$LaBO_3$

$[B_2O_5]^{4-}$：$Mg_2B_2O_5$，$Fe_2B_2O_5$

$[B_3O_6]^{3-}$：$K_3B_3O_6$，$Ba_3(B_3O_6)_2 \equiv BaB_2O_4$(简称 BBO)

$[(BO_2)^-]_n$：$Ca(BO_2)_2$

这类单元的结构示于图 12.5.3(a)中。

(b) 单元中只含四面体形 BO_4 的 B 原子

BO_4^{5-}：$TaBO_4$

$B(OH)_4^-$：$Na_2[B(OH)_4]Cl$

$[B_2O(OH)_6]^{2-}$：$Mg[B_2O(OH)_6]$

$[B_2(O_2)_2(OH)_4]^{2-}$：$Na_2[B_2(O_2)_2(OH)_4] \cdot 6H_2O$

这类单元的结构示于图 12.5.3(b)中。

(c) 单元中同时含有平面三角形 BO_3 和四面体形 BO_4 的 B 原子

$[B_5O_6(OH)_4]^-$：$K[B_5O_6(OH)_4] \cdot 2H_2O$

$[B_3O_3(OH)_5]^{2-}$：$Ca[B_3O_3(OH)_5] \cdot H_2O$

$[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$：$Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O$

这类单元的结构示于图 12.5.3(c)中。

2. *硼砂的结构*

硼砂作为一种矿物古时就已被人们所知，它用来制造彩色玻璃和硬质玻璃。硼砂的晶体结构于 1956 年用 X 射线衍射法测定，1978 年又用中子衍射法测定。它的化学式为 $Na_2B_4O_5(OH)_4 \cdot 8H_2O$，而不是许多书籍和文献所给的 $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$。有关 B—O 键长和 $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ 负离子的透视图分别示于图 12.5.4(a)和(b)中。在硼砂的晶体结构中，相邻的 $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ 负离子按对称中心的关系通过两个等同的氢键连接成无限长链，如图 12.5.4(c)所示。钠离子由水配位呈八面体形，八面体共边连接成另一种链。这两种不同的链依靠比较弱的 O—H…O氢键连接在一起，因此导致硼砂晶体很软。

3. *硼酸盐结构规则*

根据硼酸盐的结构化学可提出几点有关硼酸盐的结构规则：

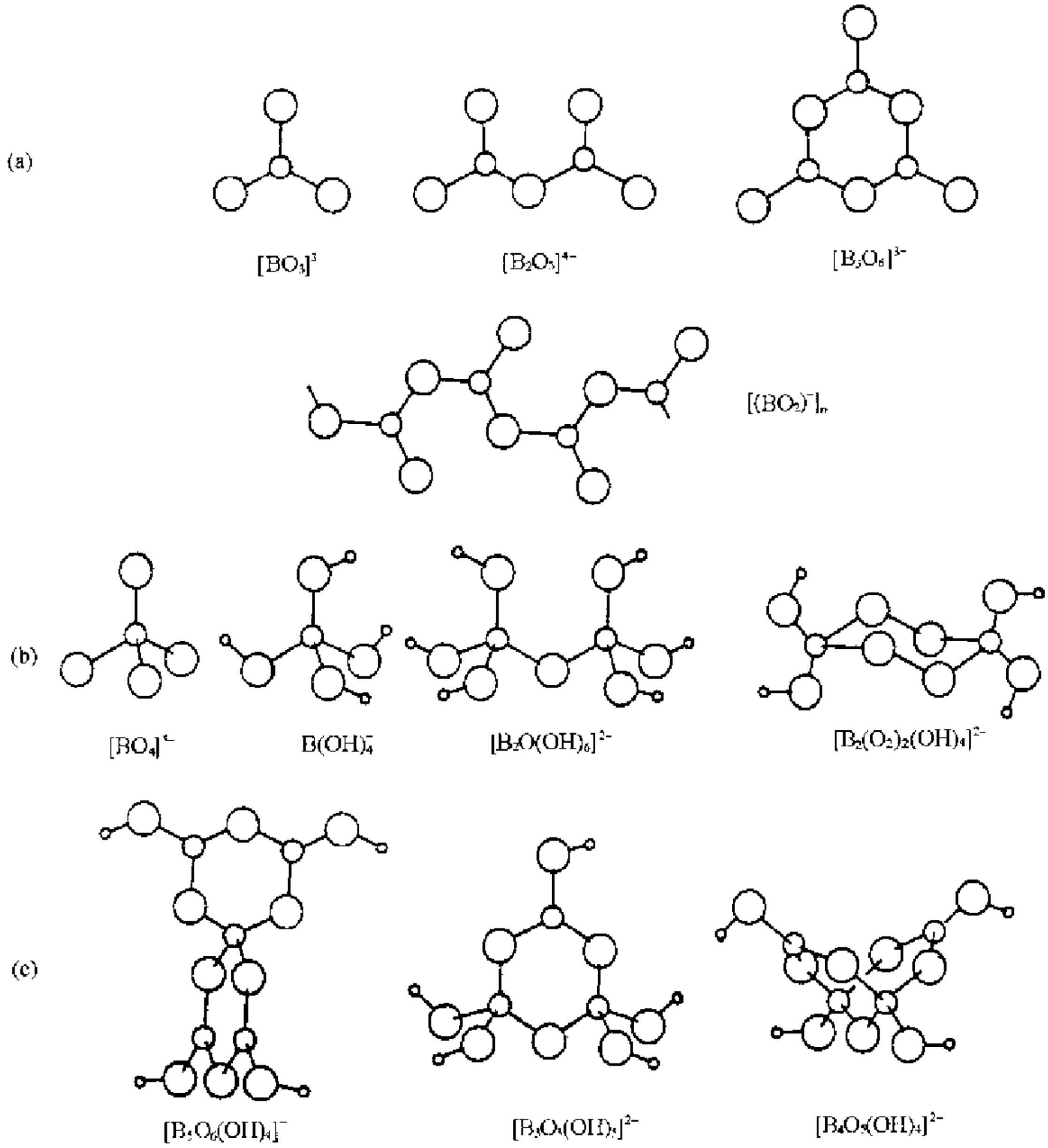


图 12.5.3 硼酸盐中的结构单元

(a) 在硼酸盐中,硼原子总是和氧结合成平面三角形配位或四面体配位。除了单核的 BO_3^{3-} 和 BO_4^{5-} 及部分或全部质子化的形式外,还存在许多系列多核负离子,它们由平面三角形或四面体形的硼氧单元共顶点连接而成。多核硼氧负离子既可以是分立状态,也可以是环形、链形和骨架形。

(b) 在硼氧多核负离子中,大多数氧原子和 1 个或 2 个硼原子连接,很少和 3 个硼原子桥连。

(c) 在硼酸盐中,氢原子不直接和硼原子配位,而总是和那些不同时和两个硼原子连接的氧原子结合,因此形成羟基基团。

(d) 大多数的硼-氧环由 3 个 B 原子和 3 个 O 原子组成。

(e) 在一个硼酸盐晶体中可以同时存在两种或多种硼氧单元。

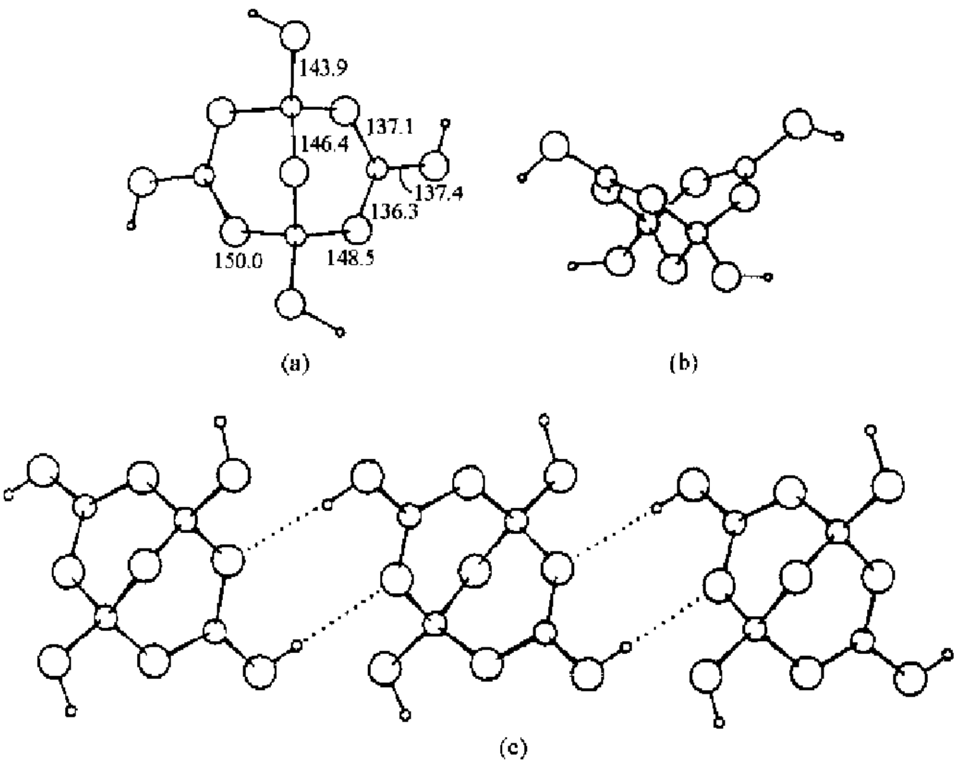


图 12.5.4　硼砂的结构 (a) 键长(pm 单位)；(b) $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ 透视图；
(c) $[B_4O_5(OH)_4^{2-}]_n$ 链(虚线代表氢键)

12.5.3　$B_{12}H_{12}^{2-}$的全取代衍生物

一个新的硒代硼酸盐 $Cs_8[B_{12}(BSe_3)_6]$由硒化铯、硼和硒在高温下通过固相合成制得。其中负离子$[B_{12}(BSe_3)_6]^{8-}$是第一个发现用硫属元素配位体使 B_{12}二十面体完全饱和，每个 BSe_3平面三角形单位桥连在 B_{12}的一对相邻 B 原子之间。这样二十面体的对称性降至 D_{3d}，如图12.5.5所示。

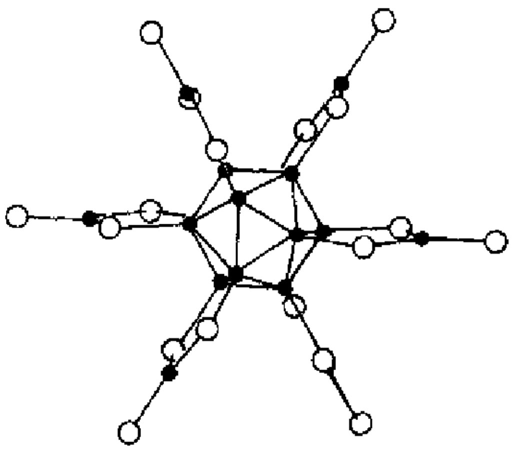


图 12.5.5　$[B_{12}(BSe_3)_6]^{8-}$的结构

最近的研究表明三角二十面体封闭型$B_{12}H_{12}^{2-}$可转化为$[B_{12}(OH)_{12}]^{2-}$,再依次功能化生成$[B_{12}(O_2CMe)_{12}]^{2-}$、$[B_{12}(O_2CPh)_{12}]^{2-}$和$[B_{12}(OCH_2Ph)_{12}]^{2-}$。在乙醇中用$Fe^{Ⅲ}$对$[B_{12}(OCH_2Ph)_{12}]^{2-}$进行双电子氧化可得到中性的超封闭型(hypercloso)衍生物$B_{12}(OCH_2Ph)_{12}$。它是一个稳定的暗橙色晶体,分子的对称性降至接近D_{3d}。超封闭簇具有含n个顶点的笼状结构,其骨架电子数目少于Wade规则需求的$2n+2$。

参考文献

[1] Siebert W (ed). *Advances in Boron Chemistry.* Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1997

[2] Housecroft C E. *Boranes and Metallaboranes: Structure, Bonding and Reactivity.* 2nd ed. New York: Ellis Horwood, 1994

[3] Abel E, Stone F G A, and Wilkinson G (eds). *Comprehensive Organometallic Chemistry* Ⅱ, Vol 1. Oxford: Pergamon Press, 1995

[4] Mak T C W, Zhou G-D. *Crystallography in Modern Chemistry: A Resource Book of Crystal Structures.* New York: Wiley, 1992.

[5] Housecroft C E. *Cluster Molecules of the* p-*Block Elements.* Oxford: Oxford University Press, 1994

[6] Brown I D. "*The Bond-Valence Method: An Empirical Approach to Chemical Structure and Bonding*" in O'Keeffe M, and Navrotsky A (ed). *Structure and Bonding in Crystals.* Vol Ⅱ. New York: Academic Press, 1981

[7] Olah G A, Wade K, and Williams R E. (eds). *Electron Deficient Boron and Carbon Clusters.* New York: Wiley, 1991

[8] Beaudet R A. "*The Molecular Structures of Boranes and Carboranes*" in Liebman J F, Greenberg A, and Williams R E (eds). *Advances in Boron and the Boranes.* New York: VCH, 1988

[9] Rodgers G E. *Introduction to Coordination, Solid State, and Descriptive Inorganic Chemistry.* New York: McGraw-Hill, 1994

[10] Mingos D M P, and Wales D J. *Introduction to Cluster Chemistry.* Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1990

[11] Greenwood N N, and Earnshaw A. *Chemistry of the Elements.* 2nd ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1997

[12] Donohue J. *The Structure of the Elements.* New York: Wiley, 1974

[13] Peymann T, Knobler C B, Khan S I, and Hawthorne M F. "*Dodeca(benzyloxy)dodeca borane* $B_{12}(OCH_2Ph)_{12}$: *A Stable Derivative of* hypercloso-$B_{12}H_{12}$". *Angew Chem Int Ed Engl.* **40**, 1664~1667(2001)

[14] 唐敖庆,李前树。原子簇的结构规则和化学键。济南:山东科学技术出版社,1998

[15] 周公度。"键价和分子几何学"。大学化学。11(1): 9~18(1996)

第十三章　碳和硅的结构化学

13.1　碳的同素异构体

以单质形式存在的碳的同素异构体种类较多，除少量瞬间存在的气态低碳分子：C_1，C_2，C_3，C_4，C_5 等外，主要的存在形式有金刚石、石墨、球碳和无定形碳等。下面分别予以介绍。

13.1.1　金刚石

在金刚石中，C 原子以 sp^3 杂化轨道和相邻 C 原子一起形成按四面体向排布的 4 个 C—C 单键，共同将 C 原子结合成无限的三维骨架，可以说一粒金刚石晶体就是一个大分子。绝大多数天然的和人工合成所得的金刚石均属立方晶系。晶体的空间群为 O_h^7-$Fd\bar{3}m$，晶胞参数（298 K）$a=356.688$ pm。C—C 键键长 154.45 pm，CCC 键角 109.47°。图 13.1.1(a)示出立方金刚石的结构。在金刚石晶体结构中，碳原子形成呈椅式构象的六元环，每个 C—C 键的中心点为对称中心，这使得和 C—C 键两端相连接的 6 个 C 原子形成交错式排列，是一种最稳定的构象。在金刚石晶体中，C—C 键贯穿整个晶体，各个方向都结合得完美，因而金刚石抗压强度高，耐磨性能好。它的晶体不易滑动和进行解理(cleavage)，使金刚石成为天然存在的最硬的物质。金刚石的堆积虽然较空旷，若按硬球接触模型计，堆积系数仅为 34.01%，但它的可压缩性很小。金刚石熔点是所有单质中最高的一种，达 4100±100 K。在金刚石中，C 原子的全部价电子都参与成键，所以纯净而完整的金刚石晶体是绝缘体。含有杂质及缺陷的金刚石具有半导性以及呈现一定的颜色。金刚石还具有抗腐蚀、抗辐射等优良性能。金刚石具有高对称性和高折射率，可以磨制成灿烂夺目的宝石，是贵重的装饰品。

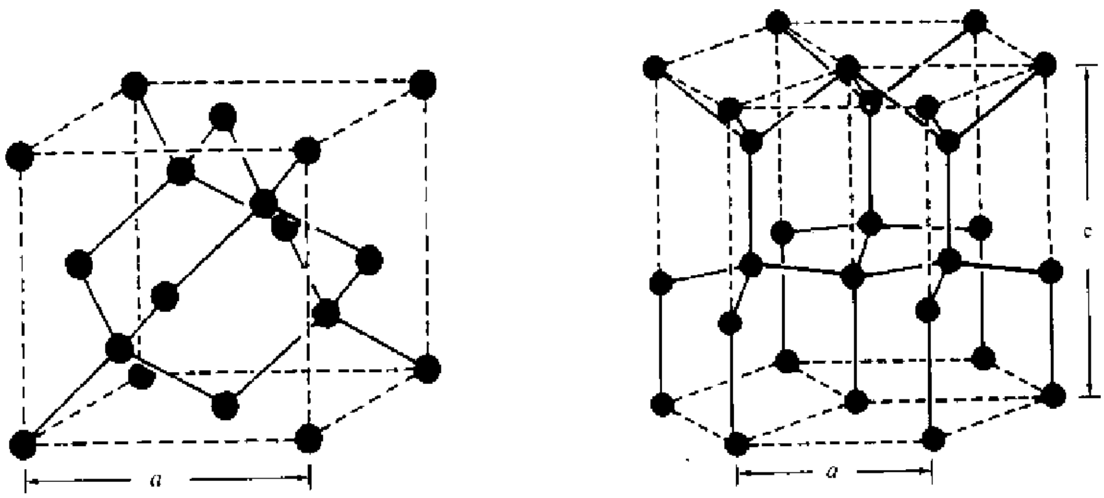


图 13.1.1　金刚石的晶体结构

(a) 立方金刚石；(b) 六方金刚石(图中示出了 3 个晶胞拼在一起)

除立方金刚石外，还有六方金刚石。六方金刚石是介稳的晶体，已在陨石中找到，也可将石墨加压到13GPa，温度超过4000K时制得。六方金刚石晶体的空间群为D_{6h}^4-$P6_3/mmc$，六方晶胞参数为$a=251$ pm，$c=412$ pm。在这种金刚石中，碳原子的成键方式和C—C键键长均和立方金刚石相似。两种金刚石不同之处在于相邻两个碳原子的键的取向不同。立方金刚石采用交叉式排列，在C—C键中心点具有对称中心对称性；六方金刚石中一部分C—C键采用重叠式构象，平行c轴的C—C键中心点具有镜面对称性。六方金刚石由于重叠式排列，其非键的近邻原子间的推斥力大于交叉式，这是它不如立方金刚石稳定的原因。图13.1.1(b)示出六方金刚石的晶体结构。

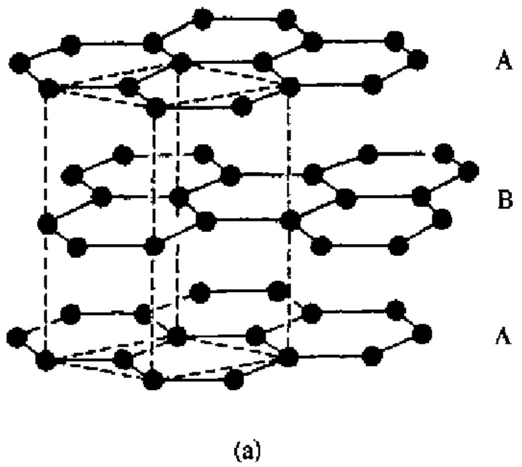
13.1.2 石墨

石墨具有层型大分子结构，层中每个C原子以sp^2杂化轨道与3个相邻的C原子形成等距离的3个σ键，构成无限伸展的平面层。而各个C原子垂直于该平面、未参加杂化的p_z轨道互相叠加形成离域π键。层中C原子的距离为141.8 pm，键长介于C—C单键和C═C双键之间。

石墨晶体是由平面的层型分子堆积而成。由于层间的作用力是范德华力，较弱，层型分子的堆积方式，在不同的外界条件下，可出现多种式样。在完整的石墨晶体中，主要有两种晶型：

(a) 六方石墨，又称α-石墨，在这种晶体中，层型分子的相对位置以ABAB…的顺序重复排列，如图13.1.2(a)所示。A和B是指层的相对位置，若以第一层A的位置为基准，第二层B的位置沿晶胞a和b轴的长对角线位移1/3，第三层又和第一层相同。这种石墨晶体属六方晶系，空间群为D_{6h}^4-$P6_3/mmc$，晶胞参数为$a=245.6$ pm，$c=669.6$ pm。

(b) 三方石墨，又称β-石墨，在这种晶体中，层型分子的相对位置以ABCABC…的顺序重复排列，如图13.1.2(b)。这种石墨晶体属三方晶系，空间群为D_{3d}^5-$R\bar{3}m$，晶胞参数为$a=245.6$ pm，$c=1004.4$ pm。



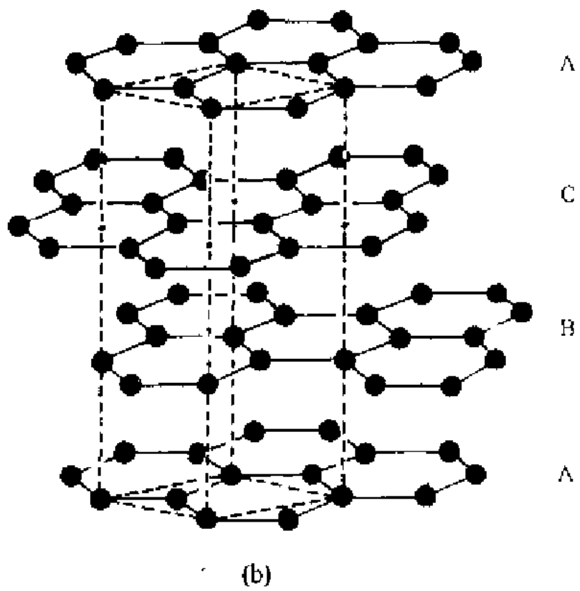


图13.1.2 石墨的结构

(a) 六方石墨；(b) 三方石墨(图中虚线显示晶胞)

六方石墨和三方石墨层型分子间的距离均为 335 pm。天然石墨中六方石墨约占 70%，三方占 30%。人工合成的石墨是六方石墨，将六方石墨进行研磨等机械处理可以得到三方石墨，将三方石墨加热到 1300 K 以上又转变为稳定的六方石墨。由六方石墨转变为三方石墨所需的 ΔH 为 $0.586\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$，数值很小，这和层间的微弱作用力有关。

石墨晶体由层型分子堆积而成，层间作用力微弱，是石墨能形成多种多样的石墨夹层化合物的内部结构根源。也使石墨的许多物理性质具有鲜明的各向异性。在力学性质上，和层平行的方向有完整的解理性，层间易于滑动，所以很软，是良好的固体润滑剂，是制作铅笔的好材料。层型分子内的离域 π 键结构，使石墨具有优良的导电性，是制作电极的良好材料。

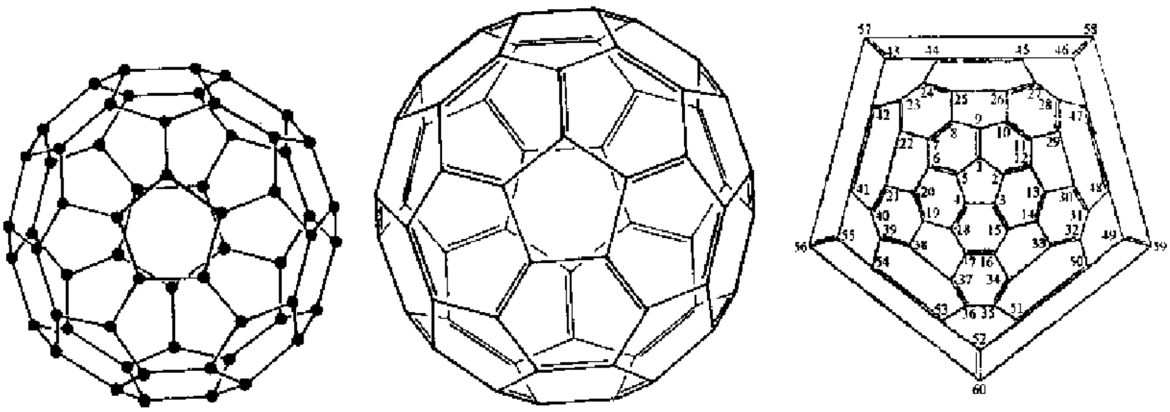
13.1.3 球碳

球碳(fullerenes)是由纯碳原子组成的球形分子，每个分子由几十个到几百个碳原子组成，是一类分立的、能溶于有机溶剂的分子。

球碳可在含一定量氦气的气氛中将两个石墨电极通电产生电弧，使石墨蒸发成碳蒸气，环合凝结生成碳烟，然后溶于苯中结晶提纯制得。也可严格控制氩气和氧气的比例，使苯不完全燃烧而生成碳烟，溶解结晶制得。

迄今人们用各种方法制备球碳时，具有足球外形的球碳-C_{60}在产物中含量最高，这是由于这个多面体分子具有很高的对称性，分子的点群属 I_h，每个碳原子的成键方式相同，是球碳中最稳定的分子，分子的结构如图 13.1.3(a)所示。C_{60}有许多种异构体，一般若不加注明便是指这种足球形的分子。

在 C_{60}分子中，每个 C 原子和周围 3 个 C 原子形成了 3 个 σ 键，剩余的轨道和电子则共同组成离域 π 键。若按价键结构式表达，每个 C 原子和周围 3 个 C 原子形成两个单键和一个双键。这样 C_{60}分子中共有 60 个单键和 30 个双键，分子的价键表达式示于图 13.1.3(b)和(c)，图(c)是平面表达式并附上通用的原子的编号。由图可见，全部六元环和六元环共用的边(6/6)为双键，六元环和五元环共用的边(6/5)为单键。这种结构是 C_{60}最稳定的一种价键结构式。



(a) (b) (c)

图 13.1.3 球碳 C_{60}的结构

(a) 分子形状；(b) 球形分子价键结构式；(c) 平面价键表达式，图中附上通用的原子编号

由于 C_{60}分子是球形分子，3 个 σ 键键角总和为 348°，C—C—C 键角的平均值为 116°，垂直球面为 π 轨道。σ 和 π 轨道间夹角为 101.64°。根据杂化轨道理论，若近似地平均计算，3 个 σ 轨

道每个含 s 成分 30.5%，p 成分 69.5%，而垂直于球面的 π 轨道含 s 成分 8.5%，p 成分 91.5%。它们的键型介于 sp^2 和 sp^3 之间。

球碳 C_{60} 可溶于多种有机溶剂，通过溶剂蒸发使之结晶而获得晶体，晶体呈棕黑色。室温下，C_{60} 分子在晶体中不停地转动，呈圆球形。C_{60} 晶体在室温下的结构可看作直径为 1000pm 的圆球进行立方最密堆积(ccp)或六方最密堆积(hcp)的结构，它们的晶胞参数为：

ccp：　　$a=1420$ pm

hcp：　　$a=1002$ pm，$c=1639$ pm

由于分子的转动，不能通过晶体结构获得更多分子结构的信息。

低于 249K，分子在晶体中取向有序。晶体的对称性从立方最密堆积的面心立方点阵转变成简单立方点阵型式。5K 时，用中子衍射法测得球碳 C_{60} 的晶体结构参数如下：

晶系：立方

空间群：$T_h^6\text{-}Pa\bar{3}$

晶胞参数：$a=1404.08(1)$ pm

C—C 键长：(6/6) 139.1 pm

　　　　　(6/5) 144.4 pm 和 146.6 pm，平均为 145.5 pm

根据这些数据可得球碳 C_{60} 是一个直径为 1000pm 的球形分子。从球心到各个 C 原子的平均距离为 350 pm，即 C 原子组成直径为 700 pm 的球形骨架。若以 C 原子的范德华半径为 170 pm 计，圆球中心有一直径为 360 pm 的空腔，可容纳其他原子。图 13.1.4 示出球碳 C_{60} 的晶体结构。

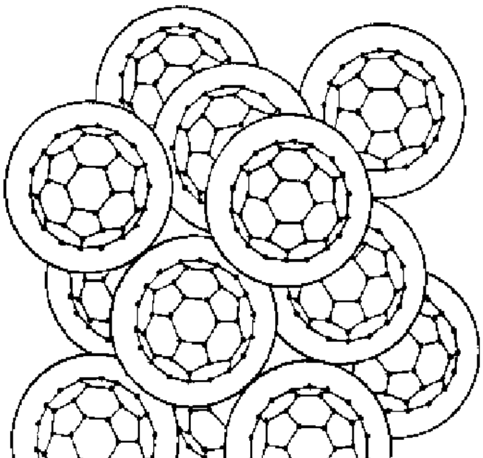


图 13.1.4　球碳 C_{60} 的晶体立方面心结构

(球形 C_{60} 分子按 C 原子的范德华半径所允许的 C 原子间接触距离画出)

球碳 C_{60} 的一般物理性质列于表 13.1.1 中。

球碳是一系列由碳原子组成的封闭的球形多面体分子，除已制得常量的 C_{60} 以外，还制得常量的 C_{70} 晶体、微量的 C_{84} 晶体。还有用质谱法发现 C_{50}，C_{80}，C_{120}，… 等球碳分子，它们呈变形的球形、椭球形。图 13.1.5 示出若干种球碳分子的形状，在图的说明中，括号内的记号是表示该分子所属的点群。

表 13.1.1　球碳 C_{60}的一般物理性质

性　　质	数　　值
密度/g · cm^{-3}	1.65
体积模量/GPa	18
折射率(630 nm)	2.2
燃烧热(晶态 C_{60})/kJ · mol^{-1}	2280
电子亲合能/eV	2.6～2.8
第一电离能/eV	7.6
能带间隙/eV	1.6
^{13}CNMR 化学位移	142.68×10^{-6}
溶解度(303 K)/g · dm^{-3}	
CS_2	5.16
甲苯	2.15
苯	1.44
CCl_4	0.45
已烷	0.04

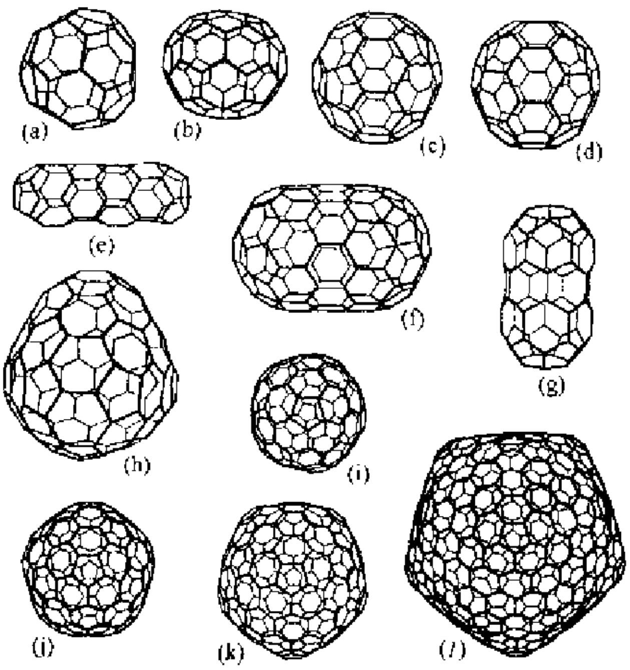


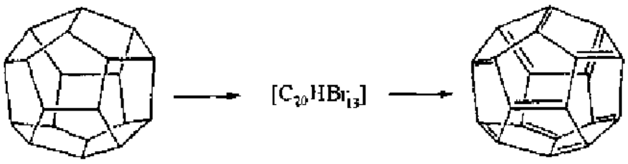
图 13.1.5　球碳分子的形状

(a) $C_{50}(D_3)$, (b) $C_{70}(D_{5h})$, (c) $C_{80}(I_h)$, (d) $C_{80}(D_{5h})$,

(e) $C_{60}(D_{5d})$, (f) $C_{120}(D_{5d})$, (g) $C_{70}(D_{7h})$, (h) $C_{120}(T_d)$,

(i) $C_{140}(I)$, (j) $C_{180}(I_h)$, (k) $C_{240}(I_h)$, (l) $C_{540}(I_h)$

通过理论计算能存在的最小球碳为 C_{20}，最近它已从十二面体烷($C_{20}H_{20}$,)经过用 Br 原子置换 H 原子形成平均组成为[$C_{20}HBr_{13}$]的三烯中间物，在气相中脱溴制得。



球碳除上述各种单球品种外，还有由多个球体连接形成聚合球碳。已经制得由两个C_{60}二聚成C_{120}分子，如图 13.1.6 所示。通过 X 射线衍射法的测定，二聚体的连接方式是在C_{60}的两个六元环共有的边(6/6)的两端，通过两个 C—C 键连接而成，两球连接处形成四元环。连接两球的 C—C 键键长为 157.5 pm，而构成四元环的另外两条边(即 6/6 边) C—C 键长为 158.1 pm，比原来键长显著增加。

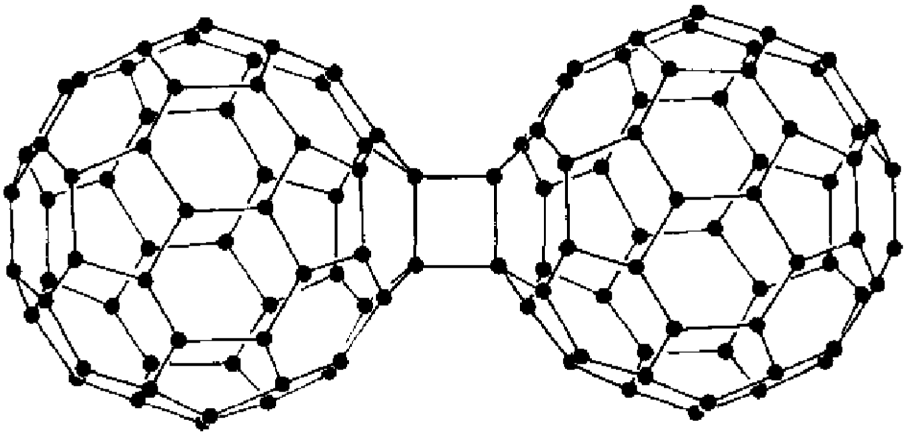


图 13.1.6 C_{60}的二聚体C_{120}的分子结构

80 年代球碳的发现引起了人们极大兴趣，C_{60}被“科学”杂志选为 1991 年明星分子。其原因之一是由于碳是一个很普通的元素，人们对它研究了数百年后，还能开拓出全新的球碳化学新领域，发现它有着引人入胜的研究和应用的价值。

13.1.4 无定形碳

无定形碳顾名思义没有特定形状和周期性结构的规律，但它内部原子的排列可从三种晶态碳的单质结构来理解。无定形碳涉及的面很广，日常生活和工农业生产中常用到无定形碳。例如煤、木炭、焦炭、活性炭、炭黑、碳纤维、玻璃态碳、纳米碳管和洋葱形碳粒等等都归属于无定形碳。

大部分无定形碳是由石墨层型结构的分子碎片大致相互平行地、无规则地堆积在一起，可简称为乱层结构。层间或碎片之间用金刚石结构的四面体成键方式的碳原子键连起来。这种四面体的碳原子所占的比例多，则比较坚硬，如焦炭和玻璃态碳等。纳米碳管和葱头型碳粒等的结构可从球碳的结构出发来理解。

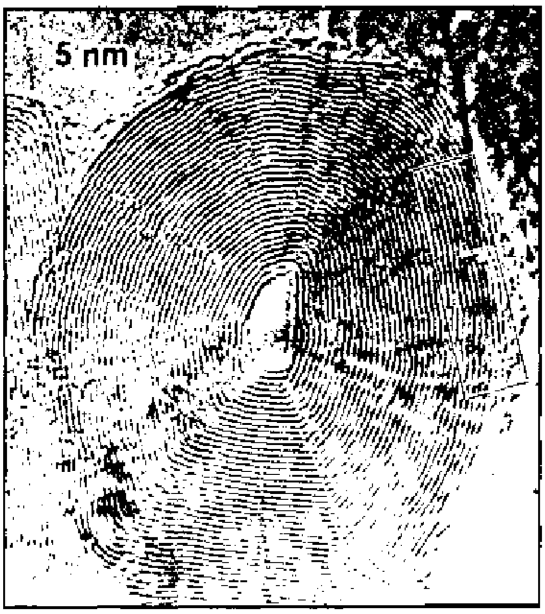
无定形碳中石墨层的大小，随制造不同工业用途的品种和工艺而异。例如，用作橡胶填充剂的炭黑及作吸附剂用的活性炭等，它们的主体是石墨乱层结构的微粒。粒径约为几个纳米，层间距离接近石墨晶体中的数值，约为 0.34 nm，碳纤维中的石墨层呈卷曲状，沿纤维轴方向延伸。煤的结构很复杂，由于生成的条件不同，石墨化程度不同，氢、氧、氮等的含量差异很大，结构的差异也很大。

从 1990 年制出常量的球碳C_{60}和C_{70}以后，人们相继观察到或制备出葱头形碳粒、纳米单层和多层碳管、螺旋形碳管等等单质碳的多种形态。图 13.1.7(a)示出洋葱形碳粒的截面图，根据这种碳粒的图形，可以理解这种碳粒呈准圆球形的多层结构。最内层接近于C_{60}分子(直径~1 nm)，从第 2 层起，在第 n 层上以 $60n^2$ 个碳原子一层包一层像洋葱的结构，这种碳粒的结

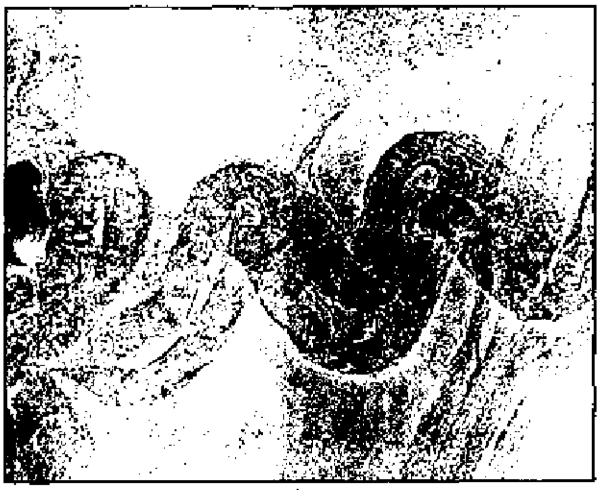
构式可表示为：

$$C_{60}@C_{240}@C_{540}@C_{960}@\cdots\cdots$$

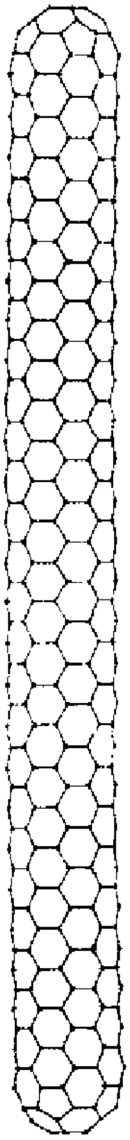
层间距离为 0.34 nm，颗粒直径由十几个到几十个纳米。



(a)



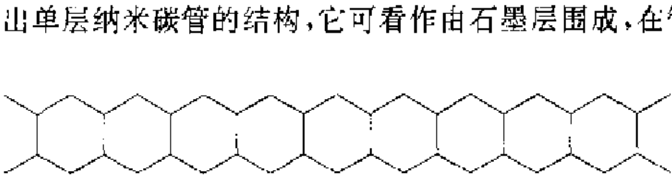
(c)



(b)

图 13.1.7 (a) 洋葱形碳粒的截面图(层间距离 0.34 nm，箭头所指的距离 0.21 nm，它是碳六元环对边的距离)；**(b) 单层纳米碳管示意图；(c) 螺旋形碳管形状**

图 13.1.7(b)示出单层纳米碳管的结构，它可看作由石墨层围成，在管面上由六元环聚成的带



围绕管面螺旋上升。单层纳米碳管的直径约 0.7～2.5 nm，两端有封口的(相当于很长的椭圆)也有不封口的。两端封口处附近由五元环和六元环组成。多层纳米碳管由几十层同心碳管组

成，层间距离约 0.34 nm，多层管的直径由十几到几十纳米，中间的孔道有大有小。

图 13.1.7(c)示出螺旋碳管的形貌，碳管呈多层，它的螺旋结构的形成可能与层中包含五元环和七元环等有关。

13.2 碳的化合物

已知含碳的化合物有上千万种，其中大多数是有机物，含有 C—C 键。依据结构化学的观点，一种元素在其单质的同素异构体中的成键型式和键参数等将会在它的化合物中得到继承。有机化合物也是这样，在其中 C 原子的成键型式等将继承单质碳的结构特点。根据这观点，可按碳的三种同素异构体将有机化合物分成三族：

金刚石——脂肪族化合物

石　墨——芳香族化合物

球　碳——球碳族化合物

13.2.1 脂肪族化合物

脂肪族化合物分子的骨架由四面体的碳原子通过碳-碳键组成。这些四面体成键的碳原子排列成各种长短不一的直链和含有支链的链、各种环形骨架以及形成各种三维骨架。在碳原子骨架上连接 H，O，N 等其他元素和各种官能团，形成各种有机化合物。烷烃(C_nH_{2n+2})及其衍生物是脂肪族化合物的典型代表。

一些脂环化合物的骨架可理解成金刚石的小碎片，如图 13.2.1 所示。在这些分子中，所有的六元碳环均为椅式构象。图中反式-四金刚烷($C_{22}H_{28}$)的 X 射线结构分析显示有趣的键长渐变规律：

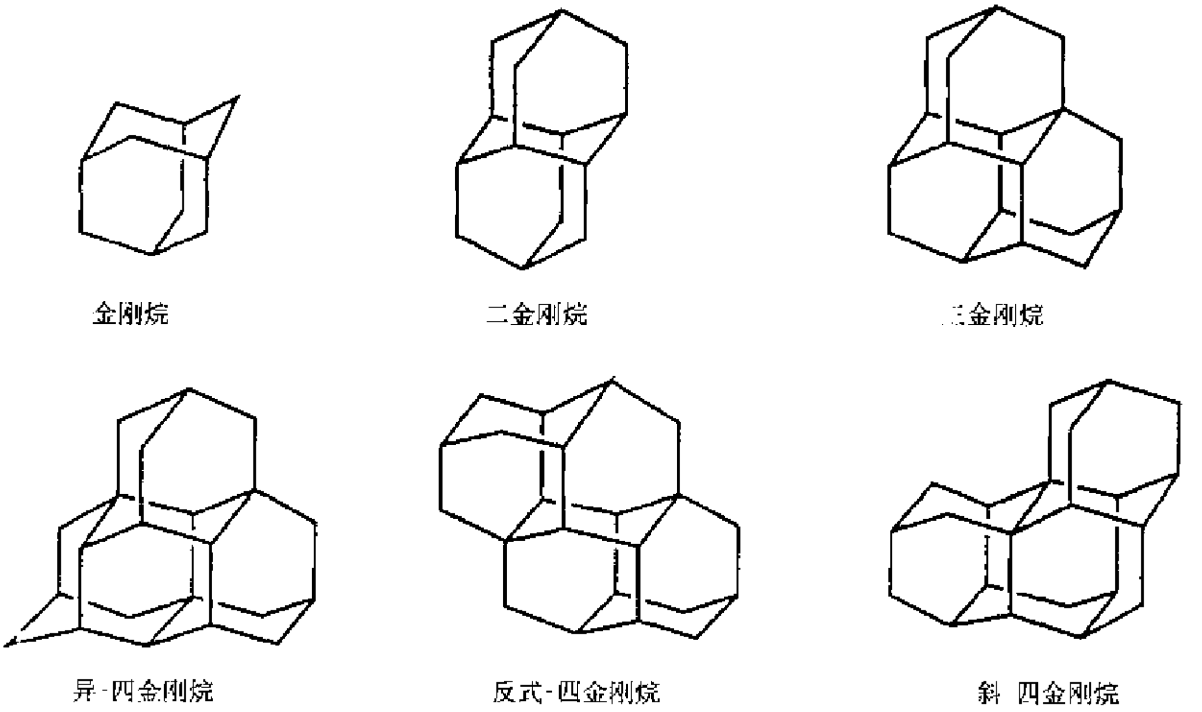


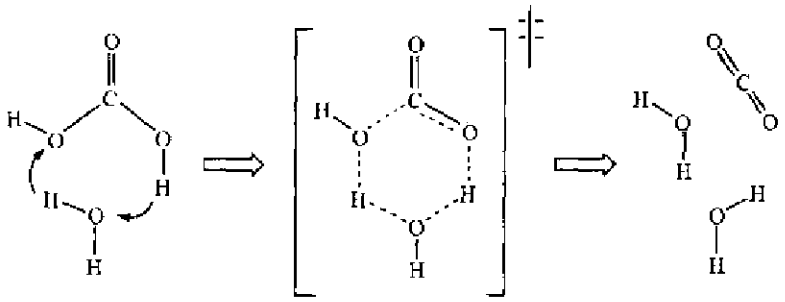
图 13.2.1　若干脂环化合物中 C 原子的骨架可看作是金刚石的碎片

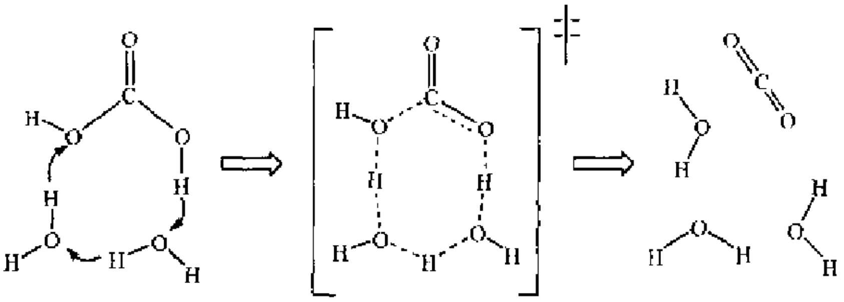
$CH-CH_2$	152.4 pm	$C-CH_2$	152.8 pm
CH -CH	153.7 pm	C -CH	154.2 pm

即当和 C 原子结合的 H 原子数目逐渐减少时,C -C 键键长值逐渐向金刚石中的极限数值 154.45 pm 靠近。

下面介绍有关碳酸研究的一些新进展。

碳酸分子,H_2CO_3,是热力学上不稳定物种,在水溶液中迅速分解为 H_2O 和 CO_2,但它在气相时具有显著的动力学稳定性,其单体和二聚体间存在的平衡和甲酸的情况相似。纯的碳酸已得到分离和鉴定,它可从固态中升华并重新凝聚而得。理论计算在 300 K 时,分解速率为 $k_1=1.2\times10^{-13}\,s^{-1}$,相当于半寿期 $t_{1/2}=(\ln2/k_1)=0.18\times10^6$ 年。单个水分子附着到 H_2CO_3 分子,形成由氢键结合的环状过渡态,起分解的催化作用,降低半寿期,300 K 时,$t_{1/2}=10\,h$。若有两个 H_2O 分子附着到 H_2CO_3 分子,也形成环形氢键结合的过渡态,半寿期进一步缩短为 119 s。下两式示出 H_2CO_3 分子和 1 个及 2 个 H_2O 分子结合时的理论模型。





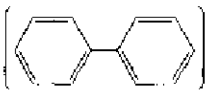
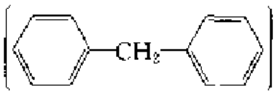
此外,过氧碳酸氢离子$[H(O_2)CO_2]^-$的存在已通过对 $K[H(O_2)CO_2]\cdot H_2O_2$ 晶体结构的测定得到确定,它实际上是碳酸氢离子$[HOCO_2]^-$中的 OH 基团被 OOH 基团置换而得。

13.2.2 芳香族化合物

芳香族化合物的典型代表是苯(C_6H_6)。芳香族化合物原指从天然产物中所取得的具有芳香气味的物质。后来证明这类化合物都具有平面六元环的苯环结构,其中 C 原子的成键型式和石墨中的情况类似。按环的数目和连接情况,芳香族化合物可分成四类:

(1) 单环芳香族化合物:分子中只含有一个苯环的化合物,如甲苯、邻二甲苯、氯苯、硝基苯等。

(2) 多环芳香族化合物:分子中有两个或两个以上的苯环的化合物,如两个苯环直接相连

的联苯，或通过烷基或其他基团将苯环连接在一起的化合物，如二苯甲烷

等。

(3) 稠环芳香族化合物：分子中含有两个或多个苯环彼此共用两个相邻的碳原子连接起来的芳香族化合物。图 13.2.2 示出几个稠环芳香族化合物中碳原子的骨架，它们可看作是石墨分子的碎片。

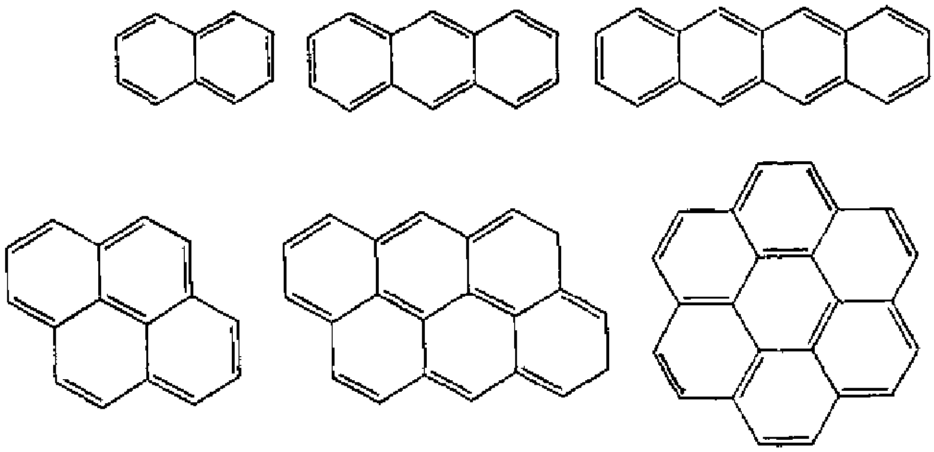


图 13.2.2 稠环芳香族化合物的碳原子骨架可看作石墨碎片

(图中对每种骨架给出一种价键结构式)

(4) 非苯环及杂环芳香族的化合物：有的环状碳氢化合物虽然不含有苯环结构，但却具有一定的类似芳香化合物的性质，称为非苯芳香族化合物。如环戊二烯负离子($C_5H_5^-$)，由一个七元环和一个五元环共用两个相邻的碳原子连接成的薁分子($C_{10}H_8$)等。还有苯环及非苯环上的 C 原子被 N,O,S 等原子置换，形成具有芳香性的杂环化合物都属于这一类。图 13.2.3 示出若干这类芳香族化合物的实例。

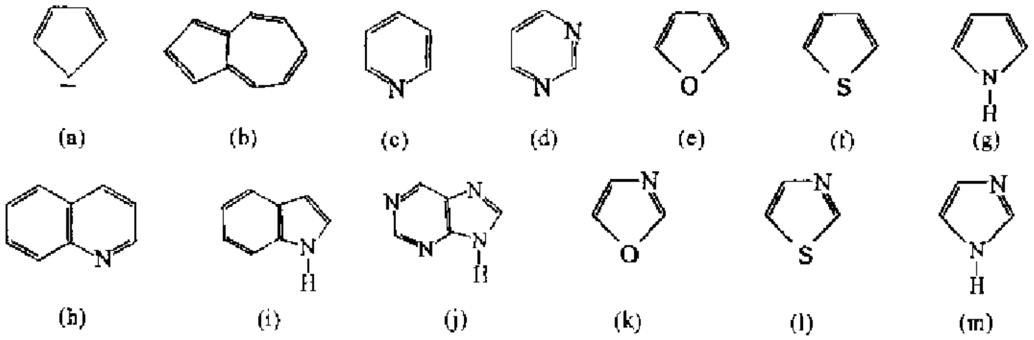


图 13.2.3 一些非苯环及杂环芳香族化合物

(a) 环戊二烯负离子；(b) 薁；(c) 吡啶；(d) 嘧啶；(e) 呋喃；(f) 噻吩；(g) 吡咯；(h) 喹啉；(i) 吲哚；(j) 嘌呤；(k) 噁唑；(l) 噻唑；(m) 咪唑

13.2.3 球碳族化合物

包含球碳基团的化合物称为球碳化合物，迄今它主要由 C_{60} 制备而得，其次则为 C_{70} 和 C_{84} 的衍生物。

从 1990 年合成制备出常量的球碳 C_{60} 和 C_{70} 以来，球碳化学得到很快的发展。以 C_{60} 出发进行许多重要反应，制得许多球碳化合物。图 13.2.4 示意表示球碳 C_{60} 通过化学反应制得球碳化合物的情况。球碳分子中球形的碳骨架，及其上数目很多的碳原子，使它有潜力可衍生出多种多样的前所未有的、三维骨架的球碳族化合物。下面对一些球碳化合物予以介绍。

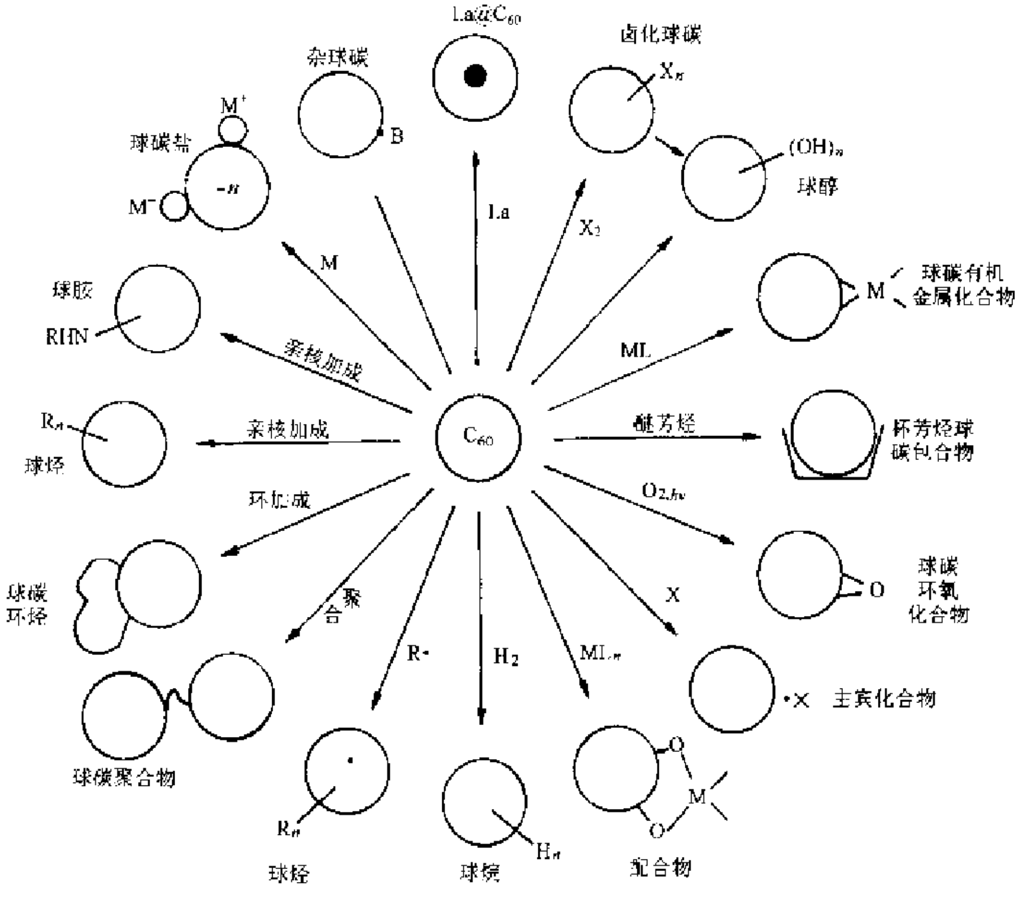
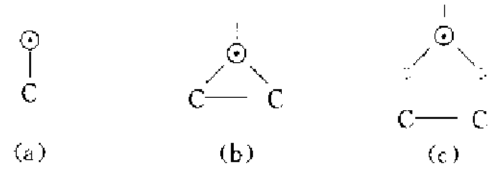


图 13.2.4 球碳 C_{60} 的一些重要化学反应

1. 球碳单基团加合物

球碳单基团加合物是指在球碳 C_{60} 或 C_{70} 等分子表面上加合上一个基团所得的产品。典型的例子有 $C_{60}O$，$C_{60}CH_2$，C_{60}(t-Bu)，$C_{60}[C(CO_2Et)_2]$，$C_{60}[C(C\equiv C-SiMe_3)_2]$，$C_{60}[OsO_4$(t-Bu-Py)$_2]$ 和 $C_{60}[Pt(PPh_3)_2]$ 等等。基团和球碳表面原子连接的方式主要有三种：



$C_{60}(t\text{-}Bu)$属于(a)的连接方式，即—$C(CH_3)_3$基团只和C_{60}上的一个C原子相连。而$C_{60}O$，$C_{60}CH_2$和$C_{60}[Pt(PPh_3)_2]$中加成基团的O，C和Pt原子按(b)的方式和C_{60}面上的两个碳原子相连成键，由于表面上(6/6)棱边双键成分较高，一般都是加在这两个碳原子上。$C_{60}[OsO_4(t\text{-}BuPy)_2]$的连接情况如(c)所示，即Os原子通过两个O原子和C—C上的两个原子成键。图13.2.5示出$C_{60}[OsO_4(t\text{-}Bu\text{-}Py)_2]$和$(Ph_3P)_2Pt(\eta^2\text{-}C_{60})$的分子结构。

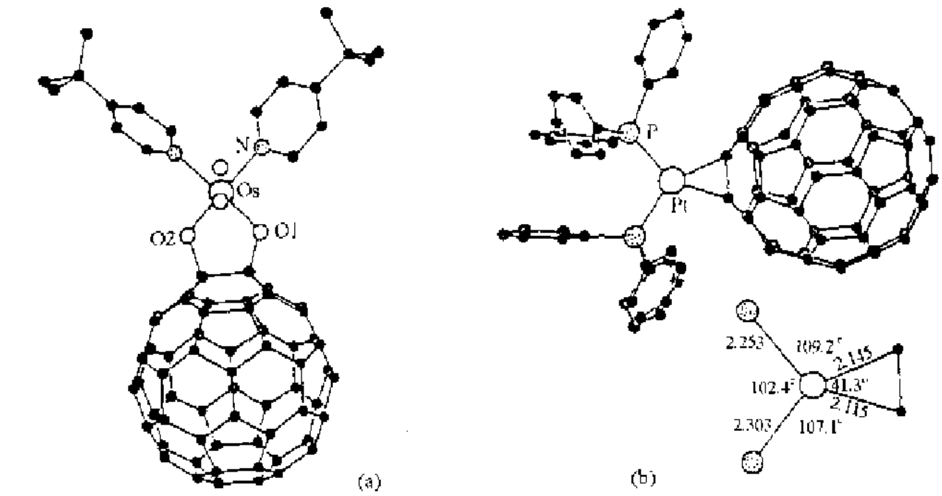


图 13.2.5　球碳单基团加合物的分子结构

(a) $C_{60}[OsO_4(t\text{-}Bu\text{-}Py)_2]$；(b) $(Ph_3P)_2Pt(\eta^2\text{-}C_{60})$

2. 球碳多基团加合物

球碳多基团加合物是指在一个球碳C_{60}分子表面上加合多个基团的化合物，例如$C_{60}Br_6$，$C_{60}Br_8$，$C_{60}Br_{24}$和$C_{60}[Pt(PPh_3)_2]_6$等分子均有多个基团和C_{60}骨架相连接。图13.2.6示出(a)$C_{60}[Pt(PPh_3)_2]_6$分子的结构，(b)$C_{70}[Pt(PPh_3)_2]_4$的结构。

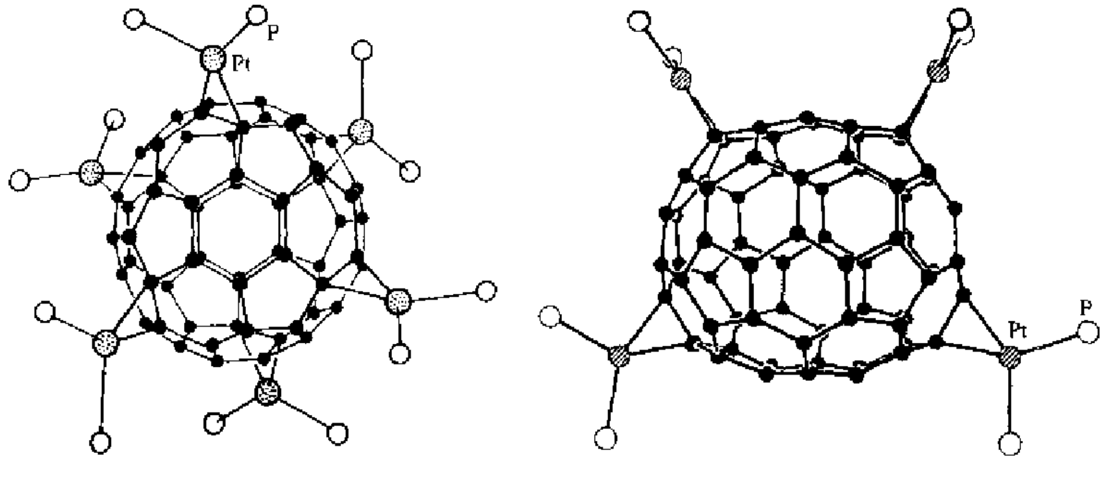


图 13.2.6(a) $C_{60}[Pt(PPh_3)_2]_6$　(b) $C_{70}[Pt(PPh_3)_2]_4$的结构

3. 金属球碳盐

碱金属球碳盐K_3C_{60}，KRb_2C_{60}，Rb_3C_{60}，Cs_2RbC_{60}和$RbTl_2C_{60}$等均已制得，这些重碱金属和

C_{60}形成的 M_3C_{60}球碳盐具有超导性。K_3C_{60}超导临界温度(T_c)为 18K，而 Cs_2RbC_{60}的 T_c 为 32K。

K_3C_{60}为面心立方晶体，空间群为 $Fm\bar{3}m$，晶胞参数 $a=1424(1)$pm，Z=4。晶体由 K^+ 和 C_{60}^{3-} 离子组成，晶体结构可看作 C_{60}^{3-}的球形离子按立方最密堆积形成面心立方结构。在此堆积结构中，平均每个 C_{60}^{3-} 组成一个八面体空隙，空隙半径为 206 pm，还有 2 个四面体空隙，空隙半径为 112 pm。这两种空隙都由 K^+占据，所以组成为 K_3C_{60}。图 13.2.7 示出 K_3C_{60}的立方晶胞。

K_4C_{60}和 Rb_4C_{60}有着相似的结构，均为四方晶系。K_6C_{60}，Rb_6C_{60}和 Cs_6C_{60}为体心立方晶体。M_4C_{60}和 M_6C_{60}类型的盐为绝缘体，没有超导性。

4. 球碳超分子加合物

C_{60}和 C_{70}具有客体分子功能，它们可和主体分子如冠醚、杯芳烃、二茂铁、氢醌等共同形成超分子加合物。在这些加合物中，客体分子和主体分子依靠静电力、氢键和范德华作用力结合在一起形成晶态结构。图 13.2.8 示出加合物[K(18-冠醚-6)]$_3$ · C_{60} · $(C_6H_5CH_3)_3$ 晶体中的部分结构。在此结构中 C_{60}为负三价离子[C_{60}]$^{3-}$，两个[K^+(18-冠醚-6)]从上下两个方向和[C_{60}]$^{3-}$结合，其间既包括 K^+和[C_{60}]$^{3-}$ 的静电作用，也包括冠醚像一顶皇冠戴在球形的分子上。

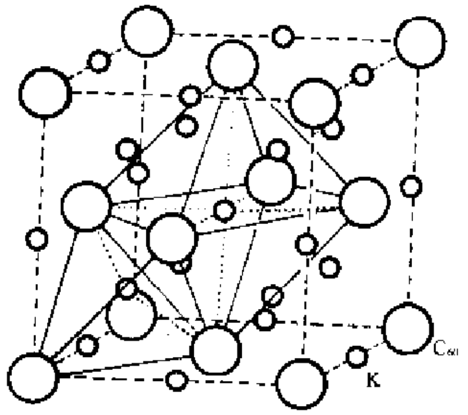


图 13.2.7 K_3C_{60}的晶体结构

(图中大圆球代表 C_{60}，小圆球代表 K)

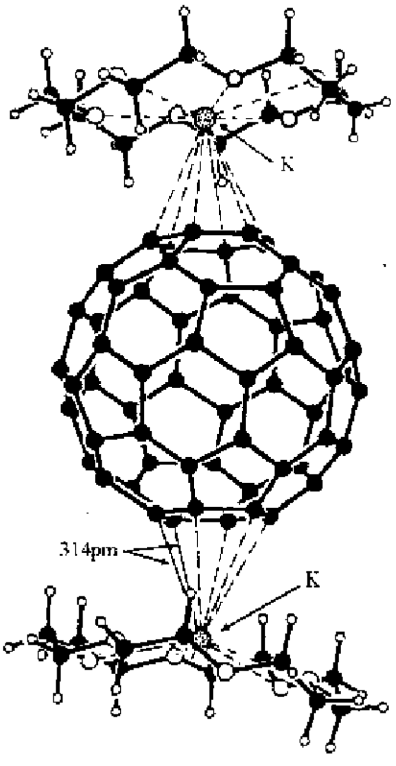


图 13.2.8 球碳超分子加合物[K(18-冠醚-6)]$_3$ · C_{60} · $(C_6H_5CH_3)_3$ 晶体中的部分结构

[参看：Fässler T F, Hoffmann R, Hoffmann S and Wörle M. *Angew Chem Int Ed*. **39**, 2091 (2000)]

5. 球碳复杂加合物

球碳分子中的碳的骨架可提供具有多样的、丰富的反应性能。图 13.2.9 提供一个实例，示出用[4+2]环加成反应合成的 C_{60}复杂加合物。

6. 杂原子球碳化合物

在球碳制备过程中，改变制备的条件，例如在反应物中加入一些含有杂原子(即碳原子以外的原子)的成分，可以制得含杂原子的球碳，即在球碳分子的骨架上有一个或多个 C 原子被 B,N,O,S,P 等原子置换。$C_{59}B$ 就是一种杂原子的球碳。

7. 球碳的寡聚体和高聚体

一个球碳分子可以通过球面上的一个碳原子和另一个球碳分子上的碳原子通过碳-碳键连成二聚体或多聚体。也可以像图 13.2.9 所示的情况，通过其他基团将3 个或 4 个 C_{60}衍生物结合成一个环状大分子。图13.2.10 示出一种球碳二聚体化合物$[C_{60}(t\text{-Bu})]_2$的结构。

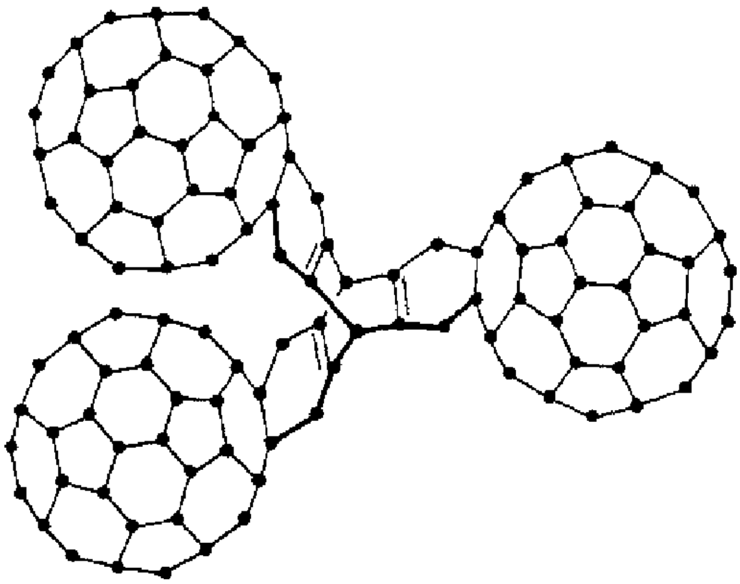


图 13.2.9 C_{60}分子和一些配位体组装出复杂加合物

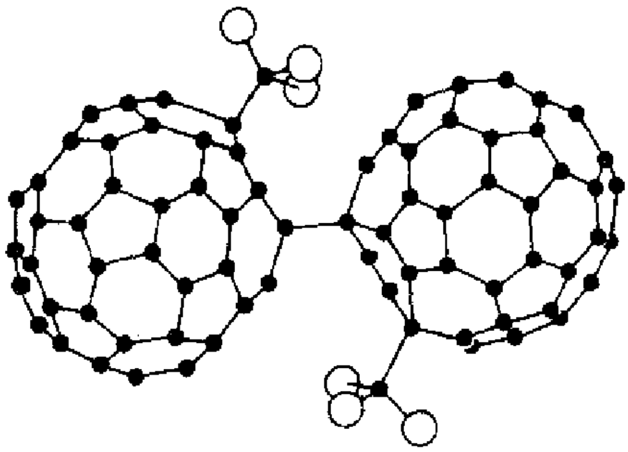


图 13.2.10 球碳二聚体$[C_{60}(t\text{-Bu})]_2$ 的结构

(图中大白球代表甲基)

8. 空腔内藏原子的球碳化合物

腔藏金属球碳化合物是在碳笼内部容纳了金属原子，例如，La@C_{60} Y@C_{60}，La_2@C_{80}等。IUPAC建议用 iLaC_{60}，iYC_{60}，$i$$La_2$$C_{80}$符号（$i$ 表示包含在内，出自 incarcerane）。迄今，通过鉴定或分离得到的在碳笼内部包含金属原子的化合物列于表 13.2.1 中。这些化合物有着特殊及引人入胜的性质，可望用以发展新型的特殊材料。近年研究发现非金属原子也可藏于球碳腔内，例子有 N@C_{60}、N@C_{70}、P@C_{60}和 Sc_3N@C_{80}。

表 13.2.1 包含金属原子的球碳化合物

球碳	金属原子	球碳	金属原子
C_{28}	Hf，Ti，U，Zr	C_{28}	U_2
C_{36}	U	C_{36}	U_2
C_{44}	K，La，U	C_{60}	Y_2，La_2，U_2
C_{48}	Cs	C_{74}	Sc_2
C_{50}	U	C_{76}	La_2
C_{60}	Li，K，Ca，Co，Y，Cs，Ba，Rb，La，Ce，Pr，Nd，Sm，Eu，Gd，Tb，Dy，Ho，Lu，U	C_{80}	La_2，Ce_2，Pr_2
C_{70}	Li，Ca，Y，Ba，La，Ce，Gd，Lu，U	C_{82}	Sc_2，Y_2，La_2
C_{72}	U	C_{84}	Sc_2，La_2
C_{74}	Sc，La，Gd，Lu	C_{82}	Sc_3
C_{76}	La	C_{84}	Sc_3
C_{80}	Ca，Sr，Ba	C_{82}	Sc_4
C_{82}	Ca，Sc，Sr，Ba，Y，La，Ce，Pr，Nd，Sm，Eu，Gd，Er，Tm，Lu		
C_{84}	Ca，Sc，Sr，Ba，La		

13.3 碳的化学键

13.3.1 碳原子形成的共价键键型

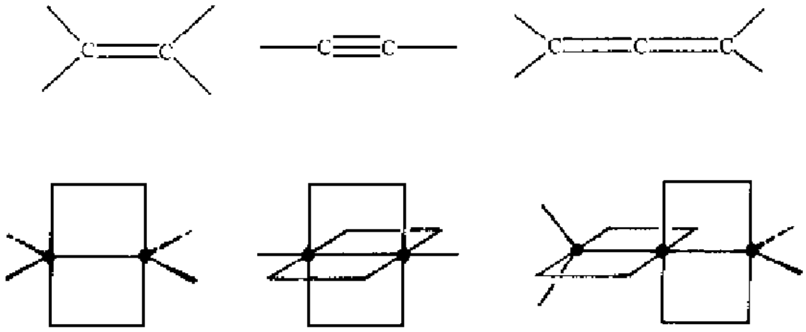
碳原子能形成多种型式的共价键，这种特性在元素中是独一无二的。碳的电负性为 2.5，这表明碳原子既不容易丢失电子成正离子，也不容易得电子成负离子。碳原子的价电子数目正好和价轨道数目相等，这使碳原子不容易形成孤对电子，也不容易形成缺电子键。碳原子的半径较小，所以在分子中碳原子可以和相邻原子的轨道有效地互相叠加，形成较强的化学键。

为简单起见，下面利用传统的杂化轨道概念去描述键型，不过真正的成键作用通常是比这些定域键的描述的内涵更为精巧和更为扩展的。碳原子的典型的杂化作用列于表 13.3.1 中。

表 13.3.1 碳原子的杂化作用

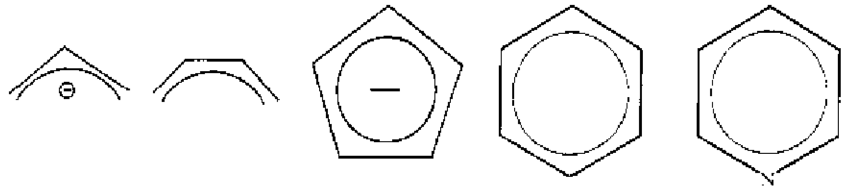
	sp	sp^2	sp^3
参加杂化的轨道数目	2	3	4
杂化轨道间的夹角/度	180	120	109.47
杂化轨道取向形状	直线形	平面三角形	四面体形
s 轨道成分%	50	33	25
p 轨道成分%	50	67	75
碳原子电负性	3.29	2.75	2.48
剩余 p 轨道数	2	1	0

碳原子的杂化轨道总是和其他原子或分子的轨道互相叠加形成 σ 键，而剩余的价层 p 轨道则可以形成 π 键。π 键可分为两类：定域 π 键和离域 π 键。碳原子的定域 π 键形成双键和叁键，如下所示：



π_z　　　　π_y, π_z　　　　π_y　　π_z

离域 π 键则是包括了 3 个或 3 个以上的碳原子或其他杂原子间形成的化学键，例如：



π_3^4 $C_3H_5^-$　　π_4^4 C_4H_6　　π_5^6 C_5H_5　　π_6^6 C_6H_6　　π_6^6 C_5H_5N

π 键体系可作为配位体和金属原子配位，其配位形式有着数不清的多样性。作为配位体的 π 键体系可以是中性的，也可以是离子性的；可以是线性的，也可以是环形的；碳原子数目可多可少，可以是奇数，也可以是偶数。图 13.3.1 示出已知的无数有机金属配位化合物中的几个代表。

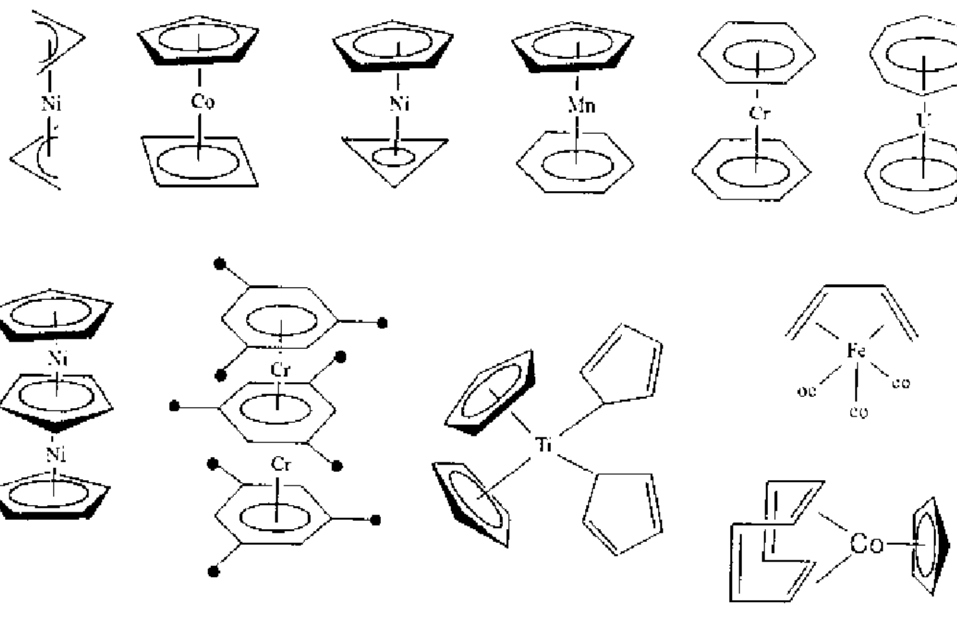


图 13.3.1　一些由 π 键配位体形成的有机金属化合物

13.3.2 碳的配位数

按照含碳化合物的空间结构情况，已知碳原子具有从 1 到 8 各种配位数。一些典型的例子列于表 13.3.2 中，相应的结构图形示于图 13.3.2 中。在这些实例中，具有高配位数($n \geqslant 5$)的化合物并不是属于超价化合物，而是属于缺电子体系。超价化合物分子中通常有一个中心原子，它需要超过八隅律的 8 个电子参与形成多于 4 个的 2c-2e 键，而这里所指的高配位数的碳原子是从几何结构上来加以描述。

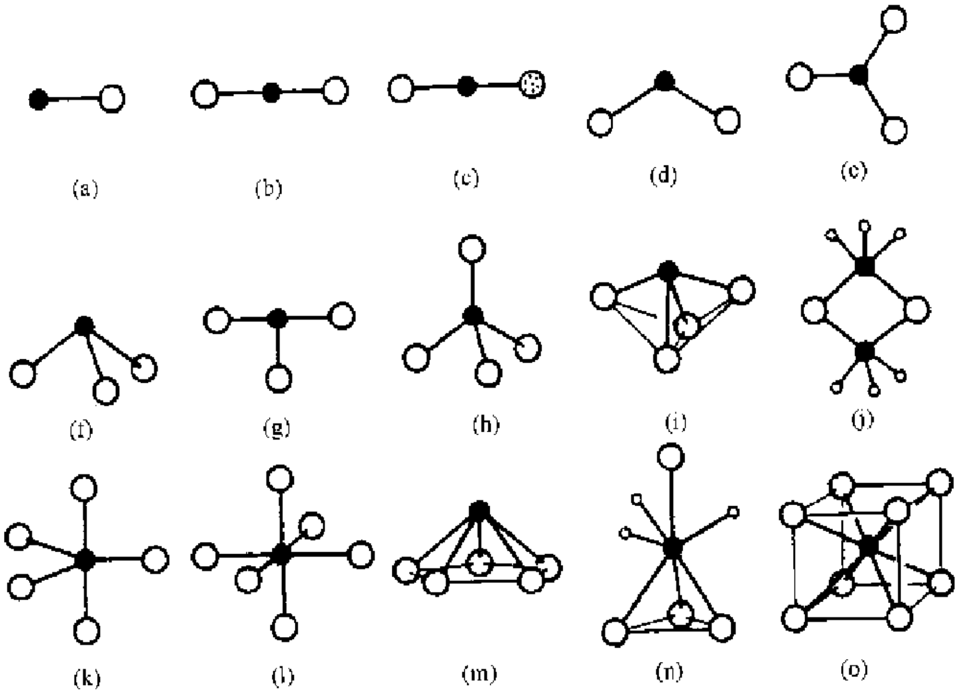


图 13.3.2 碳原子的配位形式[(m)中 C 原子上的 H 原子未画出]

表 13.3.2 碳的配位数

配位数	实　例	结构(在图 13.3.2 中的序号)
1	CO，稳定的气体	(a)
2	CO_2，稳定的气体	(b) 直线形
2	HCN，稳定的气体	(c) 直线形
2	$:CX_2$(卡宾)	(d) 弯曲形
3	COXY(酮)	(e) 平面形
3	CH_3^-，CPh_3^-	(f) 三角锥形
3	$(CHCMe_3)_2Ta(Me_3C_6H_2)(PMe_3)_2$	(g) T 形
4	CX_4	(h) 四面体形
4	$Fe_4C(CO)_{13}$	(i)
5	$Al_2(CH_3)_6$	(j)
5	$(Ph_3PAu)_5C^+ \cdot BF_4^-$	(k) 三方双锥形
6	$(Ph_3PAu)_6C^{2+}$	(l) 八面体形
6	$C_2B_{10}H_{12}$	(m) 五角锥形
7	$(LiMe)_4$，晶体	(n)
8	$[Co_8C(CO)_{18}]^{2-}$	(o) 立方体形

13.3.3 C—C键和C—X键的键长

C—C键的键长值列于表13.3.3中。碳原子和其他原子(X)形成的C—X键的一些重要键型的键长值列于表13.3.4中。这两表所列的数值是从实验测定的数值的平均值，它不能精确地指明某个特定化合物中的键长的精确值，但可以根据化合物的结构式估计它的键长。

表 13.3.3　碳—碳键的键长值*

键	键长/pm	实　例
C—C		
sp^3-sp^3	153	乙烷($H_3C—CH_3$)
sp^3-sp^2	151	丙烯($H_3C—CH=CH_2$)
sp^3-sp	147	丙炔($H_3C—C≡CH$)
sp^2-sp^2	148	丁二烯($H_2C=CH—CH=CH_2$)
sp^2-sp	143	乙烯基乙炔($H_2C=CH—C≡CH$)
sp-sp	138	丁二炔($HC≡C—C≡CH$)
C=C		
sp^2-sp^2	132	乙烯($H_2C=CH_2$)
sp^2-sp	131	丙二烯($H_2C=C=CH_2$)
sp-sp	128	丁三烯($H_2C=C=C=CH_2$)
C≡C		
sp-sp	118	乙炔($HC≡CH$)

* 由于本表均指C—C键，为简明起见只标明杂化轨道的形式，而略去"C"原子记号。在表13.3.4中也作同样处理。

表 13.3.4　C—X键的键长值/pm

		C—N		C—S	
C—H			sp^3-N　147		sp^3-S　182
	sp^3-H　109		sp^2-N　138		sp^2-S　175
	sp^2-H　108	C=N			sp-S　168
	sp-H　108		sp^2-N　128	C=S	
C—O		C≡N			sp^2-S　167
	sp^3-O　143		sp-N　114	C—Si	
	sp^2-O　134	C—P			sp^3-Si　189
C=O			sp^3-P　185	C=Si	
	sp^2-O　121	C=P			sp^2-Si　170
	sp-O　116		sp^2-P　166		
		C≡P			
			sp-P　154		
C—X	X=	F	Cl	Br	I
	sp^3-X	140	179	197	216
	sp^2-X	134	173	188	210
	sp-X	127	163	179	199

13.3.4 影响键长的因素

一个分子的键长测定值提供了很有价值的、有关该分子的结构和性能的信息，是结构化学中的重要内容。同样的键型在不同的分子中键长总会有一些差异，是什么原因影响键长呢？下面就一些影响键长的因素进行讨论。

1. *原子的电负性*

通常，成键原子间电负性的差别越大，则键长偏离共价半径的加和值也越大。根据两个成键原子的共价半径和电负性值归纳得到的计算共价键键长的经验公式，能显著降低单纯由共价半径计算的键长值和实验测定值间的差异。

$$R_{A-B}=r_A+r_B-c|\chi_A-\chi_B|^n$$

式中 R_{A-B}为两个成键原子 A 和 B 间的共价键键长值，r_A 和 r_B 分别为 A 和 B 的共价半径(见表 3.4.3)，χ_A 和 χ_B 分别为 A 和 B 原子的电负性值(见表 2.4.3)，c 和 n 为拟合常数，$c=8.5\,\text{pm}$，$n=1.4$。

2. *空间阻碍*

当分子中化学键键角为反常的数值时，其成因多为空间阻碍。通常有两类结构导致反常的键角：一是具有小环的化合物，其键角值必定小于正常轨道叠加所形成的角度，这类称为小角空间阻碍；二是从分子的几何学来看，非键原子过于接近，这是由于原子过于拥挤形成的。

空间阻碍效应对键长的影响通常是使键长值比表 13.3.3 和表 13.3.4 中所列的期望值要长。

3. *共轭效应*

由 sp^3-sp^3 所形成的C—C 单键的键长总是要长于由 sp^2 或 sp 杂化轨道叠加所形成的C—C 单键。这个普遍的规律是因为成键原子间的共轭效应所引起。当利用平均值来估计键长时，共轭因素必须予以考虑。

苯分子的价键结构式用下面两个极限的价键式共振作用表达：



这样，苯环中每条边 C—C 键键长应是 sp^2-sp^2 和 sp^2=sp^2 键长的平均值，根据表 13.3.3 所列数值可得：

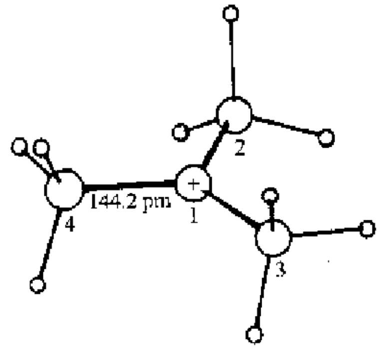
$$\frac{1}{2}(148\,\text{pm}+132\,\text{pm})=140\,\text{pm}$$

这和实验测定值 140 pm 是一致的。

4. *超共轭效应*

一个C—H 键的 σ 轨道和直接相连的碳原子上的 π 轨道(或 p 轨道)的互相叠加称为超共轭作用，这一相互作用导致缩短 C—C 键的键长。叔丁基正离子$[C(CH_3)_3]^+$的结构是一个很好的实例。

在$[C(CH_3)_3]Sb_2F_{11}$的晶体中，$[C(CH_3)_3]^+$的结构示于图 13.3.3(a)中。该离子的对称性接近于 D_{3h}，C 原子的骨架呈平面型，C—C 键长的平均值为 144.2 pm。这一数值比通常的 sp^3-sp^2 键长值 151 pm 要短 6.8 pm。引起键长变短的原因是由于 3 个充满电子的 C—H σ 键轨道和中心碳原子的空的 p 轨道相互作用形成微弱的 C—C π 键所引起，如图 13.3.3(b)所示。



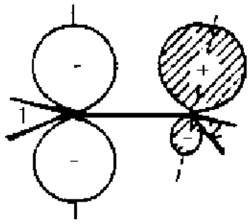


图 13.3.3 $[C(CH_3)_3]^+$ 中的超共轭作用

(a) $[C(CH_3)_3]^+$ 的结构；

(b) C(1)和一个 C—H σ 键的超共轭作用

5. 成键原子的环境

除上述四种因素明显地影响 C—C 键键长值以外，对于其他因素的影响归纳在周围"环境"的影响之中，并对一些键长的反常值加以分析。

成键碳原子连接的基团不同、周围环境不同，键长值会略有差异。例如，分析 2000 多个醚和羧酸酯中的 C—OR(碳原子均按 sp^3 轨道成键)的键长值，显示 C—O 键长和 R 基团中电子的离散程度的增加而加长，也和 C 原子由伯碳到仲碳到叔碳的次序而加长。对这类化合物 C—O 键长的平均值由 141.8 pm 到 147.5 pm。

碳-碳键随着碳原子成键的 s 轨道的成分的增加而缩短。当在杂化轨道中 s 成分增加时，它能使核结合得更紧。

实际分子中，原子间轨道的叠加、电荷的分布、周围非键原子的影响等等因素都将影响到 C—C 键的键长。在其中什么因素起主要作用，要根据实际情况加以分析。图 13.3.4 示出一些有机分子的 C—C 键具有反常的键长值。下面分别地讨论产生这些不寻常结构的原因。

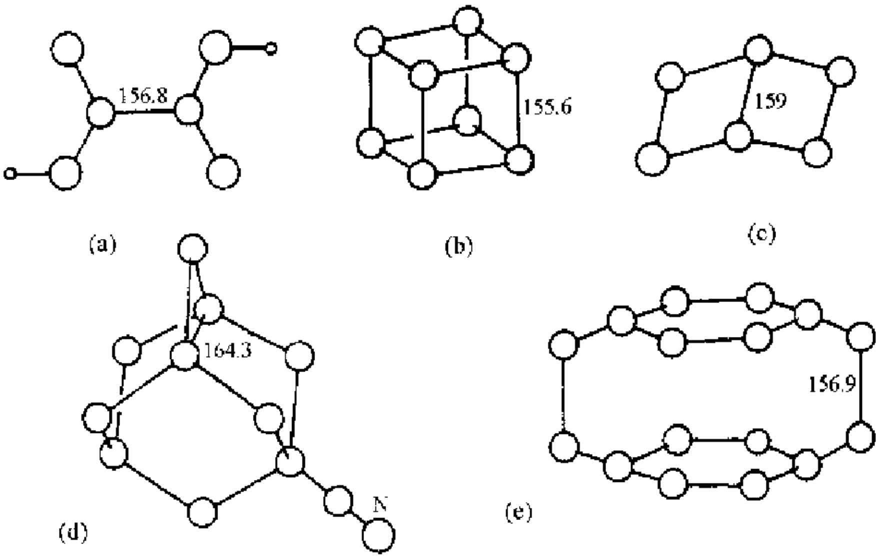


图 13.3.4 一些分子的 C—C 键具有反常的长度(键长单位为 pm)

(a) 草酸；(b) 立方烷；(c) Dewar 苯衍生物的骨架；

(d) 1-腈基 四环十烷；(e) 对位环番

(a) 草酸 HOOC—COOH

在已测定结构的数十种草酸和草酸盐的结构显示其中 C—C 键长都要比典型共价单键键长值大，如图 13.3.4(a)所示。

在草酸分子中，存在O═C—C═O单双键交替的体系，分子为平面构型，它满足产生共轭作用的条件，也已通过 X 射线衍射法测定变形电子密度图证明存在离域 π 键。但是为什么分子中的 C—C 单键比典型的数值要长呢？量子化学计算的结果说明两个碳原子间的 4 个全充满电子的 π 分子轨道交替地为成键轨道和反键轨道，π 轨道的成键作用和反键作用互相抵消，这些 π 轨道对成键的贡献很小，π 键键级仅剩余 0.015。另外由于每个 C 原子都和两个高电负性的 O 原子成键，导致 C 原子上的电荷密度下降，影响 C—C 键的键级，σ 键部分的键级仅为 0.816。C—C 键总的键级为 0.831，小于共价单键的键级。所以 C—C 键比典型的共价单键要长，结合力较弱。

草酸的优良的还原性能是和它的弱的 C—C 键是相关的。在反应时，C—C 键容易断裂，形成两个分子碎片 · COOH，它很容易氧化为 CO_2，逸出溶液，不会留下氧化物。草酸是常用的、优良的还原剂。

(b) 立方烷(C_8H_8)

立方烷及其几种衍生物的结构已经测定。42 个独立测定的碳的立方体棱边即 C—C 键的长度平均值为 155.6pm，如图 13.3.4(b)所示。键长增大的原因可理解为内环轨道含 p 轨道的成分要比典型的 sp^3 杂化轨道多，因而互相重叠较少，键较弱所致。

(c) Dewar 苯(C_6H_6)

在 Dewar 苯的结构中，桥连的 C—C 键的键长为 159 pm，如图 13.3.4(c)。键长的增长是由于两个四元环并合时的空间阻碍效应所引起。

(d) 1-腈基-四环十烷($C_{10}H_{13}CN$)

在 1-腈基-四环十烷分子中，两个桥头碳原子出现"反向"键的构型。即每个原子的 4 个键在空间上指向同一侧和其他 4 个碳原子成键，如图 13.3.4(d)。这种成键型式严重地使 C—C 键扭曲，因而使它增长，这两个桥头碳原子间的键长达 164.3 pm。

(e) [2.2]对环蕃($C_{16}H_{16}$)

在一系列对环蕃分子中，桥连的 C—C 键的长度都要比正常的 C—C 单键值长，如图 13.3.4(e)所示。桥基中 C—C 单键的增长是由于分子内部两个非键连的苯环之间的空间阻碍所引起。

13.3.5 C_2 基团在化合物中的成键型式

近年来，对包含 C_2 基团化合物结构的深入研究，揭示出丰富的结构信息，现分述于下：

1. C_2^{2-} 作为乙炔的衍生物

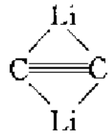
乙炔 H—C≡C—H 是一种 Brønsted 酸，它失去 H^+ 可形成一价负离子或二价负离子：

$$\text{H—C≡C—H} \xrightarrow{-H^+} \text{H—C≡C}^- \xrightarrow{-H^+} (\text{C≡C})^{2-}$$

这些负离子可和其他原子一起形成多种化合物：

a. 二价负离子 C_2^{2-} 可与碱金属、碱土金属以及 11 族和 12 族元素形成多种盐：Li_2C_2，CaC_2，Cu_2C_2，Ag_2C_2，Au_2C_2，ZnC_2，CdC_2，$Hg_2C_2 \cdot H_2O$，HgC_2 等。CaC_2 晶体呈变形的 NaCl 型结

构，已示于图 10.1.5 中，其中 C≡C 键长 119.1 pm，是三重键结合的 C_2^{2-} 负离子。Li_2C_2 的结构可能有两种型式：



Li—C≡C—Li

其他一些化合物因在普通溶剂中不溶解，有的遇撞击而爆炸，反映其结构具有共价高聚固体的特点。因未能获得单晶体，详细结构尚待探讨。

Ag_2C_2 能在银盐溶液中溶解并形成二元、三元或四元的复盐，二元复盐的通式为 $Ag_2C_2 \cdot mAgX$，式中 $X = F^-, NO_3^-, ClO_4^-, \frac{1}{2}SO_4^{2-}, \frac{1}{2}SeO_4^{2-}$ 等。例如，Ag_2C_2 能和 $AgNO_3$ 形成多种复盐：

$$Ag_2C_2 \cdot mAgNO_3:\ m = 1, 2, 5, 5.5, 6$$

在已测定的若干复盐结构中，C_2^{2-} 完全包藏在银笼的多面体之中，图 13.3.5 示出一些结构。

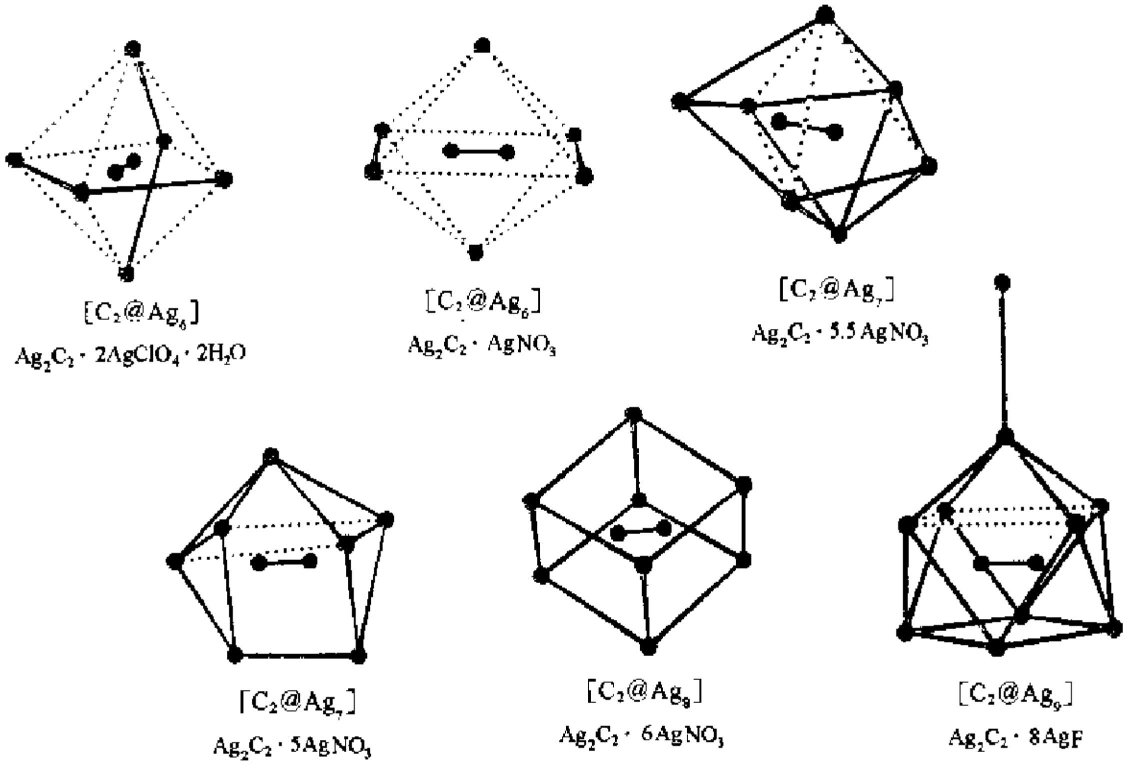


图 13.3.5　在乙炔银复盐中，全面包藏 C_2^{2-} 的银笼多面体的结构

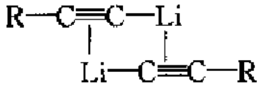
（多面体边长超过银原子范德华半径和，即 340 pm 者用点线表示）

b. 一价负离子 $H—C≡C^-$ 的 H 可以置换，并可和其他金属原子形成金属化合物，如：

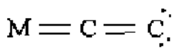
$$H—C≡C—M\ ;\ M = Li, Na, K, \cdots$$

$$R—C≡C—M\ ;\ M = Li, Na, K, \cdots$$

在这些化合物中，C≡C 中的 π 键轨道可和金属原子相互作用，形成多种形式的结构，例如：



c. C_2^{4-} 可按双烯的配位体型式和金属原子 M 结合，如：



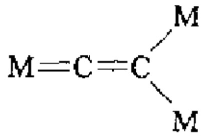


表 13.3.5(a)中，列出 C_2^{4-} 与金属 M 结合的结构和实例。

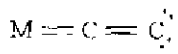
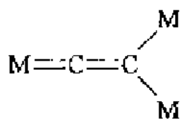
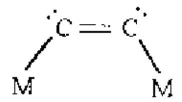
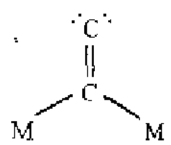
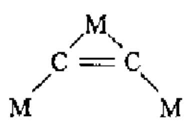
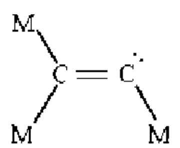
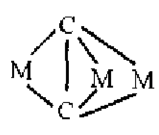
2. C_2^{4-} 作为乙烯的衍生物

在包含 C_2 基团的化合物中，两个 C 原子间保持双键，再和其他金属原子结合成多种结构型式，表 13.3.5(b)，列出结构的型式和实例。

3. C_2^{6-} 作为乙烷的衍生物

在包含 C_2 基团的化合物中，两个 C 原子间保持单键，再和其他金属原子结合成新的结构型式，表 13.3.5(c)列出结构的型式和实例。

表 13.3.5　C_2 基团和过渡金属原子的结合型式和实例

离子	配位型式	结构	实例	C—C 键长/pm
(a) C_2^{4-}	C_2^4		$Dy_{12}Mn_5C_{15}$	132
	μ_3-C_2^4		$Gd_4Mn_2C_6$	136
(b) C_2^{4-}	1,2-μ-C_2^{4-}		Sc_3CoC_4	146
	1,1-μ-C_2^{4-}		Y_2FeC_4	133
	1,2-η^2-μ_3-C_2^{4-}		$DyCoC_2$	137
	1,1,2-μ_3 C_2^{4-}		Sc_2CrC_4	147
(c) C_2^{6-}	μ_3-η^2-C_2^6		β-$ScCrC_2$	160

13.4 硅化合物和硅酸盐

硅是地壳中最丰富的电正性元素，约占地壳质量的28%。在地壳的所有元素中，硅仅次于氧而居第二位。硅的单质在自然界中并不存在，它通常是和氧结合形成非常大量而多样的硅酸盐。

13.4.1 硅和碳的比较

硅和碳在元素周期表中都是ⅣA族元素，它们的基态有着相似的价电子组态：

C：[He]$2s^2sp^2$

Si：[Ne]$3s^23p^2$

硅和碳性质的比较清晰地显示出它们各自在无机化学（硅酸盐）和有机化学（碳氢化合物及其衍生物）中占统治地位的作用。

(a) 电负性

C的电负性为2.54，而Si则为1.92。C严格地说是非金属，而Si处于金属和非金属的边界上，显示出一些金属的特性。

(b) 价层结构

硅的价层有d轨道可利用，而碳没有。因此硅的配位数可以扩展增加，例如五配位的三方双锥sp^3d杂化轨道和六配位的八面体sp^3d^2杂化轨道。

(c) 多重键性

硅可以利用d轨道参与形成$d\pi$-$p\pi$多重键，而碳只能利用p轨道形成$p\pi$-$p\pi$多重键。在一些硅烷中，例如$R_2Si=SiR_2$，当端接的R基团很大时，Si也是和C一样，只通过$p\pi$-$p\pi$形成多重键。Si利用$d\pi$-$p\pi$形成多重键主要是出现在具有Si—O和Si—N键的化合物中。由于$d\pi$-$p\pi$键的形成，使化合物的结构及化学性质和碳的同系物有着较大的差异。例如$N(SiH_3)_3$是平面形、非碱性的化合物，而$N(CH_3)_3$则是三角锥形、碱性的化合物。图13.4.1示出$N(CH_3)_3$和$N(SiH_3)_3$的结构。在$N(CH_3)_3$分子中，N原子以四面体形的sp^3杂化轨道成键，孤对电子占据其中的一个杂化轨道。在$N(SiH_3)_3$分子中，N原子以平面三角形的sp^2杂化轨道成键，剩余的充满电子的$2p_z$轨道和3个Si原子的空的$3d_{xz}$轨道形成离域的$d\pi$-$p\pi$离域π键，如图13.4.1(c)所示。

(d) 连接性

连接性是指一个元素自身互相通过化学键连接成链、环或三维骨架的性能。碳是具有最丰富多样的连接体，远胜于硅。其原因可对比表13.4.1中列出的有关碳和硅的化学键的键长和键能数据加以说明。

表13.4.1的数据说明，C—C键强于Si—Si键。这是因硅烷中键长增加，在形成σ键时，p（或sp^3）轨道有效地互相重叠减少。同样的原因使C—H键强于Si—H键。C—C键和C—H键较短因而较强，这是增强烷烃稳定性的主要因素，也是烷烃比硅烷稳定的原因。

硅烷的活泼性大于烷烃，因为C—C键能大于C—O键能，但Si—Si键能却远小于Si—O键能，所以Si—Si键不稳定而倾向于转变形成更强的Si—O键。由于氧气几乎无所不在。硅烷将自发地和氧气反应形成硅酸盐等硅氧化合物。

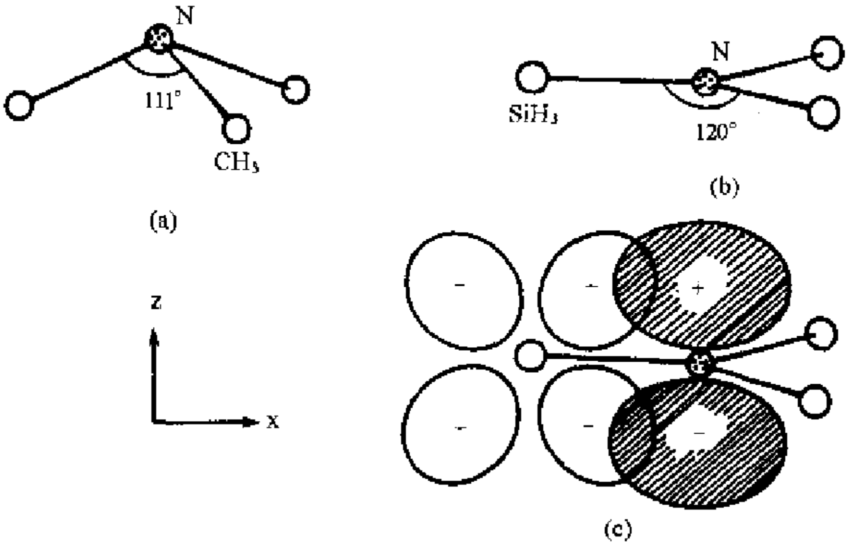
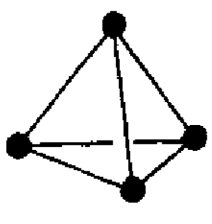


图 13.4.1 (a) 三角锥形的 $N(CH_3)_3$；(b) 平面形的 $N(SiH_3)_3$ 的结构；
(c) $N(SiH_3)_3$ 分子中的 $d\pi$-$p\pi$ 键[N 的充满电子的 $2p_z$ 轨道(带阴影的)
和 Si 原子空的 $3d_{xz}$(不带阴影的)轨道间的叠加情况，为了清楚起见，只示出一个 Si 的 $3d_{xz}$轨道。]

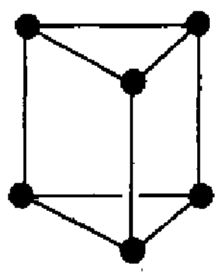
表 13.4.1 碳和硅的化学键的比较

键	键长/pm	键能/$kJ \cdot mol^{-1}$
C—C	154	356
C—H	109	413
C—O	143	336
Si—Si	235	226
Si—H	148	318
Si—O	166	452

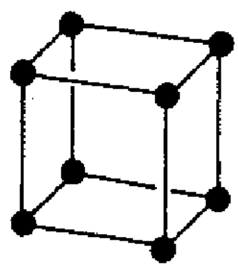
由上述分析可见，Si 原子间形成 Si—Si 键的连接性远不如 C 原子。在自然界不存在含有 Si—Si 键的化合物。但在无氧和非水溶剂中，已制得若干含有 Si—Si 和 Si═Si 键的化合物。除硅烷 Si_nH_{2n+2}($n=1\sim8$)，环硅烷 Si_nH_{2n}($n=5,6$)外，还制得一些四面体、三棱柱体和立方体的硅烷衍生物，有关它们的结构和实例如下：



$Si_4(SiBu^t_3)_4$
环内 Si-Si 232～234 pm
环外 Si-Si 236～237 pm



$Si_6(2,6\text{-}Pr^i_2C_6H_3)_6$
Si-Si 237～239 pm
Si-C 190～192 pm



$Si_8(2,6\text{-}Et_2C_6H_3)_8$
Si-Si 238～241 pm
Si-C 190～192 pm

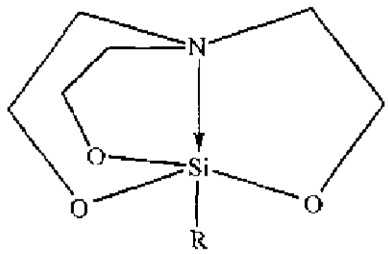
13.4.2 硅的配位数

硅原子只和 1 个原子或 2 个原子成键形成的化合物，如 SiX 或 SiX_2(X=H，F，Cl)是不稳定的。

含有 Si═C 和 Si═Si 双键的化合物分别称为硅烯和二硅烯化合物。在这些化合物中，Si 原子通常还和另外两个原子成键，形成配位数为 3 的化合物。实验测定在 $Me_2Si{=}C(SiBu^t_2Me)_2$ 化合物中 Si═C 键长为 170 pm，而在 $(Me_3Si)_2Si{=}C(OSiMe_3)(C_{10}H_{15})$ 化合物中 Si═C 键长为 176 pm，和理论计算值 169～171 pm 基本符合。二硅烯中的 Si═Si 双键非常活泼，若由大的基团将它掩蔽保护起来，二硅烯化合物仍可以单独分离出来。在黄色 $Mes_2Si{=}SiMes_2$(Mes 为莱基，即 2，4，6-三甲苯基，$(CH_3)_3H_2C_6-$)的晶体中，Si═Si 键长为 216 pm。

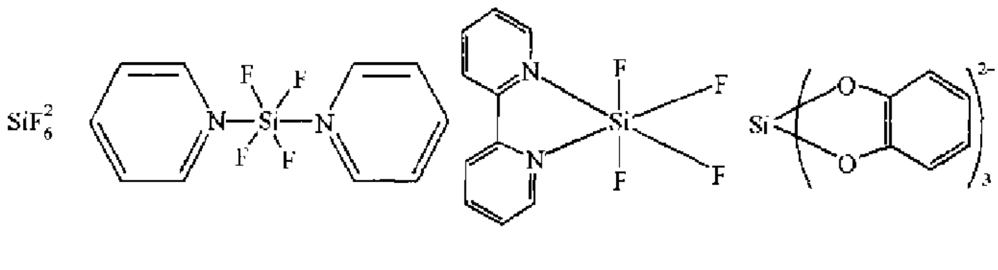
硅的化学大量是涉四配位化合物，例如将在下节中讨论的硅酸盐都是四配位的化合物。烷基和芳基置换的硅卤化物，R_nSiX_{4-n}，是将 SiX_4 与不足量的格氏试剂 RMgX 一起进行反应而得。这些化合物可被水水解而得硅醇 $R_nSi(OH)_{4-n}$。硅醇在水解时易于进行缩合而形成带有 Si—O—Si 键的硅氧烷。通过水解反应而产生线形、环形和交联在一起的聚合物。这些聚合物有着多种不同的分子量和性质，称为硅树脂。它具有很高的热稳定性，很高电绝缘性，抗氧化和化学腐蚀性能，因此它有广泛的应用。

有两类结构适合于五配位的硅原子：三方双锥形和四方锥形，前者比后者稳定些。研究最多而又稳定的五配位硅化合物是跨环硅烷：



轴上的 N 原子通过 3 个$(CH_2)_2$ 和在三角形底座上的 O 原子连接。在跨环硅氮烷中，N 原子置换 O 原子。跨环硅烷的 4 个三脚架的配位体(3 个 O 原子和 1 个 R 基团)围绕中心 Si 原子占据 4 个配位点，另外还有第五 N→Si 配键，形成 Si 原子的第五个配位体，如上式所示。N→Si 间是分子内的给体-受体作用，形成跨环结构。在约 50 个这种类型的 N→Si 键的键长值，处在200～240 pm 范围。N→Si 键越长，NC_3 的构型越趋向平面，而 $RSiO_3$ 部分的结构越接近于四面体。

下列化合物中硅的配位数为 6：



13.4.3 硅酸盐

1. 硅酸盐的分类

几乎在所有的硅酸盐矿物中，Si 原子都和 4 个 O 原子结合成四面体的 SiO_4 基团。硅酸盐矿物可以按 SiO_4 四面体基团的 O 原子和相邻的 Si 原子共用，形成 Si－O－Si 结构单元的数目加以划分，如表 13.4.2 所示。

表 13.4.2 硅酸盐矿物的分类

SiO_4 基团共用 O 原子的数目	结　构	名　称
0	分立的 SiO_4 单元	岛状硅酸盐
1	分立的 Si_2O_7 单元	二聚硅酸盐
2	封闭的 $(SiO_3)_n$ 环结构	环形硅酸盐
2	无限的链和条带	链形硅酸盐
3	无限的层	层形硅酸盐
4	无限的三维骨架	架状硅酸盐

(a) 岛状和二聚硅酸盐

已知有若干原硅酸盐晶体结构中含有分立的 SiO_4^{4-} 离子，例如：

硅铍石　Be_2SiO_4，硅锌矿　Zn_2SiO_4

锆英石　$ZrSiO_4$，　橄榄石　$9Mg_2SiO_4 \cdot Fe_2SiO_4$

柘榴石　$M_3^{II}M_2^{III}(SiO_4)_3(M^{II}=Ca, Mg, Fe;\ M^{III}=Al, Cr, Fe)$

分立的 $Si_2O_7^{6-}$ 单元已在下列矿物中发现：钪钇石($Sc_2Si_2O_7$)，硅铅矿($Pb_3Si_2O_7$)，异极矿($Zn_4(OH)_2Si_2O_7$)，以及镧系元素(Ln)的二硅酸盐($Ln_2Si_2O_7$)等。在这些结构中，Si－O－Si 键角差异很大，从 130°～180°[见图 13.4.2(a－b)]。

(b) 环形硅酸盐

环形硅酸盐的化学式可表示为$(SiO_3)_n^{2n-}$，它已在下列矿物中发现：具有 Si_3O_3 六元环的有：蓝锥矿($BaTiSi_3O_9$，$n=3$)，α-硅灰石($Ca_3Si_3O_9$，$n=3$)。具有 Si_6O_6 十二元环的有绿柱石($Be_3Al_2Si_6O_{18}$，$n=6$)[见图 13.4.2(c－d)]。

(c) 链形硅酸盐

有两类主要的链形硅酸盐：(i) 含有无限单链$(SiO_3)_n^{2n-}$ 的辉石；(ii) 含有无限双链$(Si_4O_{11})_n^{6n-}$ 的闪石。图 13.4.2(e－f)示出它们的结构。

(d) 层形硅酸盐

无限的层形硅酸盐可由负离子$(Si_2O_5)_n^{2n-}$ 连接而成，在层间放正离子。图 13.4.2(g)示出$[Si_2O_5]_n^{2n-}$ 层的结构。层形硅酸盐容易解理成薄片，它包括粘土和云母。层形粘土矿物有蒙脱土、高岭土和滑石等，它们在自然界中非常丰富。粘土中层的结构容易嵌入分子和离子。

(e) 骨架形硅酸盐

三维骨架形硅酸盐由无限的 SiO_4 四面体缩聚而成，组成为$[SiO_2]_n$，在其中有些 SiO_4 单元被 AlO_4 单元置换。由于 Al^{3+} 的电价比 Si^{4+} 的低，用 Al 置换 Si 形成硅铝酸盐就会增加负电荷。为了达到电中性，必须在骨架中引入一些正离子。长石、群青和沸石等是硅铝酸盐的重要实例。

长石是火成岩的主要成分，它包括正长石($KAlSi_3O_8$)、斜长石($NaAlSi_3O_8$)、钙长石

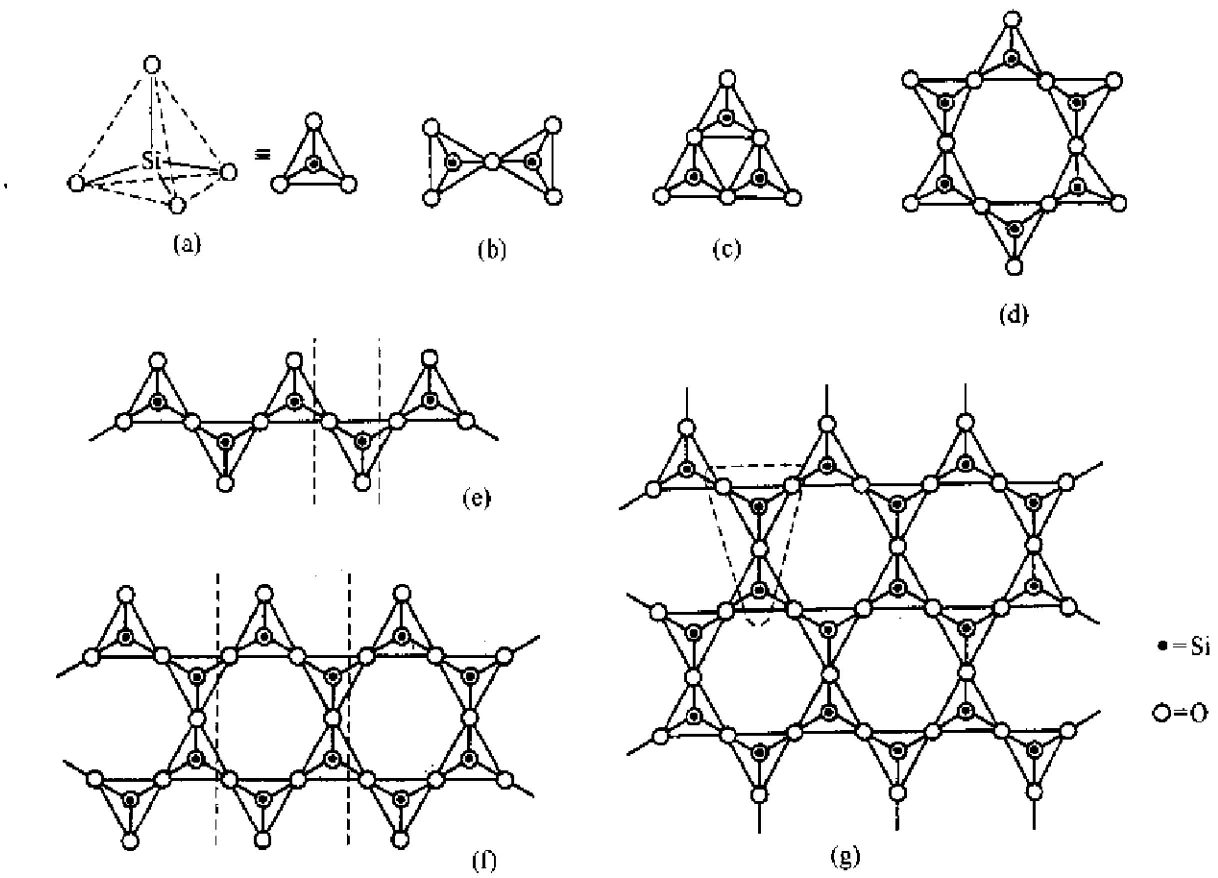


图 13.4.2　硅酸盐的结构

(a) SiO_4^{4-}；(b) $Si_2O_7^{6-}$；(c) 环形$[Si_3O_9]^{6-}$，(d) 环形$[Si_6O_{18}]^{12-}$；
(e) 单链$[SiO_3]_n^{2n-}$，(f) 双链$[Si_4O_{11}]_n^{6n-}$；(g) 层形$[Si_2O_5]_n^{2n-}$

($CaAl_2Si_2O_8$)和钡长石($BaAl_2Si_2O_8$)等。

2. *沸石*

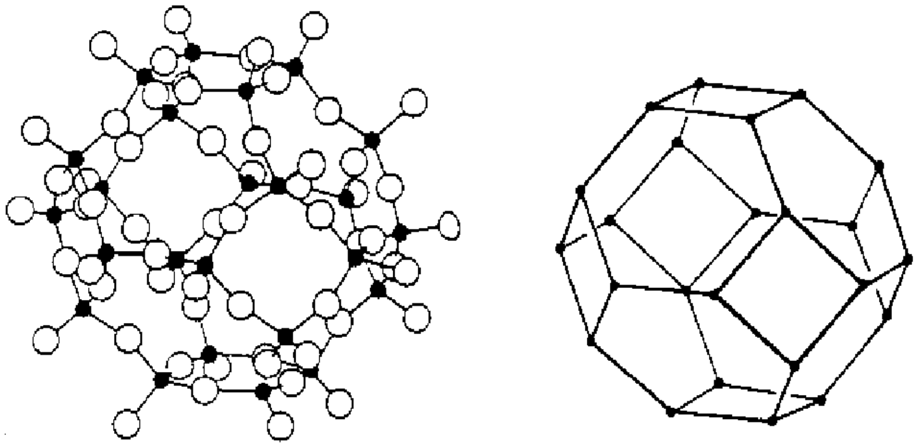
沸石是具有三维骨架形结构的硅铝酸盐，在其中含有孔穴，它被大量的正离子和水分子所占据，这些正离子和水分子可以相当自由地运动，也容易进行离子交换，可逆地脱水和吸水。在沸石的结构中，由于可通过合成重复地、准确地制造出具有分子尺寸大小的空穴、通道和环形结构的孔窗，成为很有价值的一种材料。这些沸石可以用作分子筛，选择性地除去水分子和其他小分子，可以将直链烷烃和带支链的烷烃分离开来，可用以制造高度分散的催化剂，还可用于进行一些特殊的、只依赖于分子大小的化学反应。

现在已发现的沸石包括大约 40 多种天然沸石和 100 多种人工合成的沸石。表 13.4.3 列出几种沸石的组成及其结构中环形孔窗的大小。

沸石的结构是由四面体形的$[SiO_4]$和$[AlO_4]$单元组合而得。图 13.4.3(a)示出由$[SiO_4]$和$[AlO_4]$四面体排列组成的立方八面体孔穴，它存在于一些沸石之中；图 13.4.3(b) 示出 Si 和 Al 的位置及立方八面体孔穴的形状，立方八面体又称削角八面体或 β 笼，它由 4 元环和 6 元环组成。

表 13.4.3 几种沸石的组成和环的大小

名　　称	理想的组成	环的元数
A 型	$Na_{12}[Al_{12}Si_{12}O_{48}]\cdot 27H_2O$	4,6,8
八面沸石	$Na_{58}[Al_{58}Si_{134}O_{384}]\cdot 240H_2O$	4,6,12
ZSM 5	$Na_3[Al_3Si_{93}O_{192}]\cdot 16H_2O$	4,5,6,7,8,10
辉沸石	$Na_4Ca_8[Al_{20}Si_{52}O_{144}]\cdot 56H_2O$	4,5,6,8,10
丝光沸石	$Na_8[Al_8Si_{40}O_{96}]\cdot 24H_2O$	4,5,6,8,12



(a)　　　　(b)

图 13.4.3 (a) 由 24 个$[SiO_4]$和$[AlO_4]$四面体组成的立方八面体孔穴；(b) 立方八面体孔穴的简单表示

A 型沸石又称 A 型分子筛，它是一种人工合成的沸石，自然界中还没有发现。脱水的 4A 型分子筛组成为 $Na_{12}[Al_{12}Si_{12}O_{48}]$，它的三维骨架的结构示于图 13.4.4 中。

八面沸石又称为 X 型和 Y 型分子筛，是一种天然存在的沸石，它的结构和金刚石的结构有关联：当金刚石中的每个 C 原子被一个 β 笼替换，每一个 C—C 键被一个六方柱笼替换，这样所得的结构即为八面沸石的结构。图 13.4.5 示出由 β 笼和六方柱笼排列组成的八面沸石的骨架结构。

3. 天然硅酸盐的结构所遵循的一般规则

天然硅酸盐的结构遵循下列一般规则：

(a) 除极少数例外，如高压相的超石英(stishovite, SiO_2)，硅酸盐中 Si 原子都以四面体形的$[SiO_4]$形式存在，键长和键角的平均值为：

$\langle Si—O\rangle = 162\ pm$

$\langle Si—O—Si\rangle = 140°$

$\langle O\ \ Si\ \ O\rangle = 109.47°$

(b) 最重要而普遍的置换作用是以 Al 原子置换$[SiO_4]$四面体中的 Si 原子。所以自然界中存在的绝大多数硅酸盐实际上是硅铝酸盐。伴随着这种置换作用，必将引进一些其他正离子，以平衡硅氧骨架中的负电荷。$[AlO_4]$四面体中 Al—O 键长的平均值为 176 pm。大多数硅酸盐矿物中的负电性骨架是由四面体形$[(Si,Al)O_4]$基团组成。Al 原子还可占据八面体配位的位

置上。

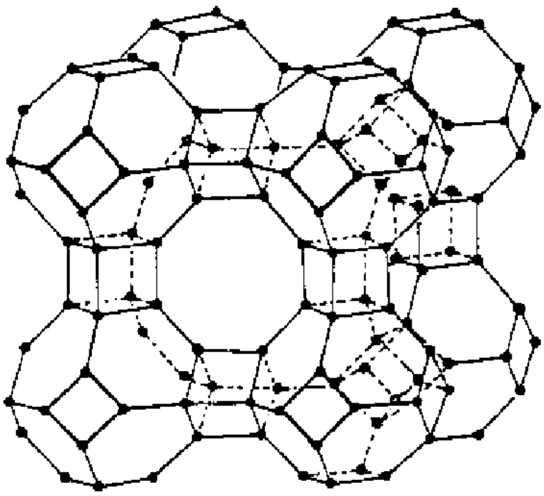


图 13.4.4 A 型沸石的结构

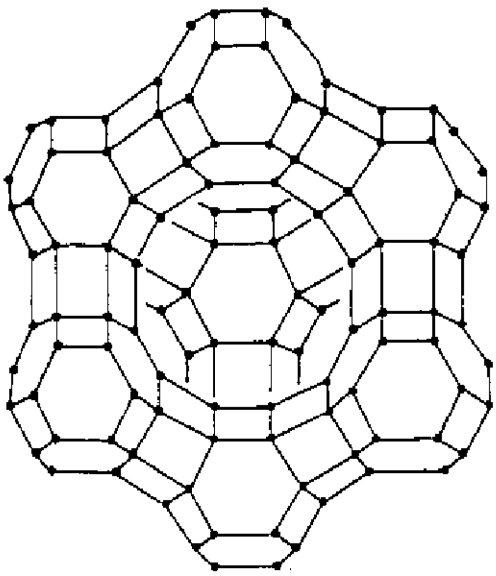


图 13.4.5 八面沸石的结构

(c) [(Si,Al)O_4]四面体是共顶点连接，而不会出现以共棱或共面相连接。两个四面体以 Si—O—Al 方式连接的能量要比 1 个 Si—O—Si 和 1 个 Al—O—Al 的能量之和要低。所以在四面体骨架结构中，若能有条件避开就不会存在两个[AlO_4]四面体共用顶点的结构。已知少数硅铝酸盐不符合这条规律是由于四面体结构遭受严重变形扭曲有关。

(d) 一个 O 原子不会为多于 2 个以上的[SiO_4]四面体所共有。

(e) 若 s 为一个[SiO_4]四面体和另外的[SiO_4]四面体共用顶点的数目，则对某一种硅酸盐负离子中的各个[SiO_4]四面体的 s 的差别将趋于最小。

参 考 文 献

[1] Kroto H W, Fischer J E, and Cox D E (eds). *Fullerenes*. Oxford: Pergamon Press, 1993

[2] Baggott J. *Perfect Symmetry, The Accidental Discovery of Buckminsterfullerene*. Oxford: Oxford University Press, 1994

[3] Dresselhaus M S, Dresselhaus G, and Eklund P C. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. San Diego: Academic Press, 1996

[4] March J. *Advanced Organic Chemistry*. 4th ed. New York: Wiley, 1992

[5] Greenwood N N, and Earnshaw A. *Chemistry of the Elements*. 2nd ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1997

[6] Allen F H, Kennard O, Watson D G, Brammer L, Orpen A G and Taylor R in Wilson A J C (ed). *International Tables for Crystallography*. Vol C. pp685 ~ 706. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1992

[7] Kadish K M, and Ruoff R S. *Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials*. vol 4. New Jersey: The Electrochemical Society, 1997

[8] Taylor R. *Lecture Notes on Fullerenes Chemistry: A Handbook for Chemists*. London: Imperical College Press, 1999

[9] Liebau F. *Structural Chemistry of Silicates*. New York: Springer, 1985

[10] Brook M A. *Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry*, New York: Wiley, 2000

[11] Sekiguchi A, and Sakurai H. "*Cage and Cluster Compounds of Silicon, Germanium and Tin*". *Adv Organometal Chem*. **45**, 1～38 (1995)

[12] Guo G-C, Zhou G-D, and Mak T C W. "*Structural Variation in Novel Double Salts of Silver Acetylide with Silver Nitrate: Fully Encapsulated Acetylide Dianion in Different Polyhedral Silever Cages*". *J Am Chem Soc*. **121**, 3136～3141 (1999)

[13] Fowler P W, and Manolopoulos. *An Atlas of Fullerenes*. Oxford: Oxford University Press, 1995

[14] Szostak R. *Handbook of Molecular Sieves*. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992

[15] Meier W M, and Olson D H. *Atlas of Zeolite Structure Types*. London: Butterworths, 1987

[16] Griffen D T: *Silicate Crystal Chemistry*. New York: Oxford University Press, 1992

[17] Corey J Y, Corey E R, and Gaspar P P (eds.) *Silicon Chemistry*. Chichester: Ellis Horword, 1988

[18] Murphy T A, Pawlik T, Weidinger A, Höhne M, Alcala R, and Spaeth J M. "*Observation of Atomlike Nitrogen in Nitrogen-Implanted Solid* C_{60}". *Phys Rev Lett*. **77**, 1075～1078(1996)

[19] Stevenson S, Rice G, Glass T, Harich K, Cromer F, Jordan M R, Craft J, Hadju A, Bible R, Olmsted M M, Maitra K, Fisher A J, Balch A L, and Dorn H C. "*Small-Bandgap Endohedral Metallofullerenes in High Yield and Purity*". *Nature*. **401**, 55～57(1999)

[20] 周公度。"碳的结构化学的新进展"。大学化学。7(4), 29～35(1992)

第十四章　氮和磷的结构化学

14.1　N_2分子、纯氮离子和二氮络合物

14.1.1　N_2分子

氮是地球表面上以单质存在的最丰富的元素，它以双原子分子N_2形式存在。按体积计，N_2分子占大气组成的78.1%，按原子计占78.3%，按质量计占75.5%。氮对所有形式的生命物质都是不可或缺的元素。平均而言，按质量计蛋白质中氮占15%左右，是组成生命物质的4个主要元素(C，H，O，N)之一。N_2是生产农业用的肥料和各种含氮的化学产品的固氮工业的主要原料。

N_2分子的价层分子轨道能级图示意于图3.3.3(a)中。由1个σ键和2个π键组成的N≡N三重键说明N_2分子具有特殊的稳定性。室温下N_2是一种惰性的气体，这是由于N≡N三重键具有很高的强度，键解离能达942kJ・mol^{-1}。N≡N键很短，为109.7pm，在HOMO和LUMO之间有较大能隙(~8.6eV)，同时在分子中电荷对称地分布，为非极性分子。由于这些原因致使它成为惰性分子。N_2的这一结构特征和下列自然现象及性质有关：

a. 地球大气组成成分中N_2分子约占78%。

b. 氮很难"固定"，即很难用一般化学反应的方法直接将N_2分子解离并转变为其他含氮化合物。

c. 放出N_2气体的化学作用经常是具有很强的放热效应和爆炸性。

14.1.2　纯氮离子和N的连接性

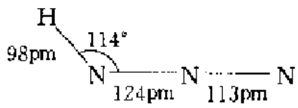
纯粹由N原子组成的离子，已知有N^{3-}，N_3^-和N_5^+，现分述于下：

(a) N^{3-}

已知N^{3-}和ⅠA族的Li以及ⅠB族的Cu和Ag形成M_3N离子化合物，还可以和ⅡA族的Be，Mg，Ca，Sr，Ba和ⅡB族的Zn，Cd，Hg形成M_3N_2离子化合物。在这些化合物中N和M间离子键占重要成分。N^{3-}的离子半径为146pm。Li_3N很早就已制得，它具有很高的离子导电性，主要载流子是Li^+。在结构中，N^{3-}处在由8个Li^+形成的六方双锥形配位多面体，在平面上，6个Li—N距离为213pm；在轴上，2个Li—N距离为194pm。

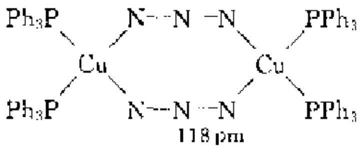
(b) N_3^-

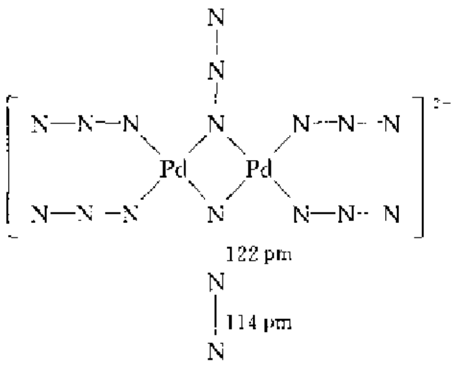
N_3^-是由叠氮酸HN_3和碱中和而生成的负离子。HN_3的构型为：

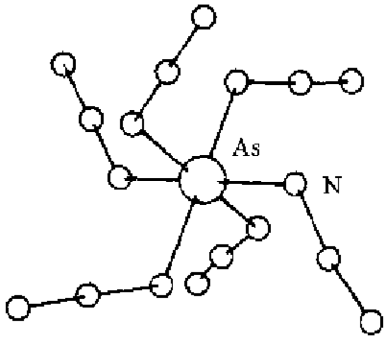


叠氮离子N_3^-可以和碱金属和碱土金属形成离子化合物，如NaN_3，KN_3，$Sr(N_3)_2$，$Ba(N_3)_2$等，

在其中 N_3^-（和 CO_2 是等电子化合物）呈键长相等的直线形结构，长度为 118pm。在 Cu，Ag 和 Pb 的叠氮化合物 $Cu(N_3)_2$，AgN_3，$Pb(N_3)_2$，以及过渡金属的叠氮化合物中，N_3^- 主要按端接方式和金属离子配位，M—N 间以共价键为主。N_3^- 既可作端接配位体，也可作桥联配位体，例如，$Cu_2(N_3)_2(PPh_3)_4$ 和 $[Pd_2(N_3)_6]^{2-}$。N_3^- 还能和非金属原子如 As 结合，生成 $[As(N_3)_6]^-$，它们的连接方式如下：

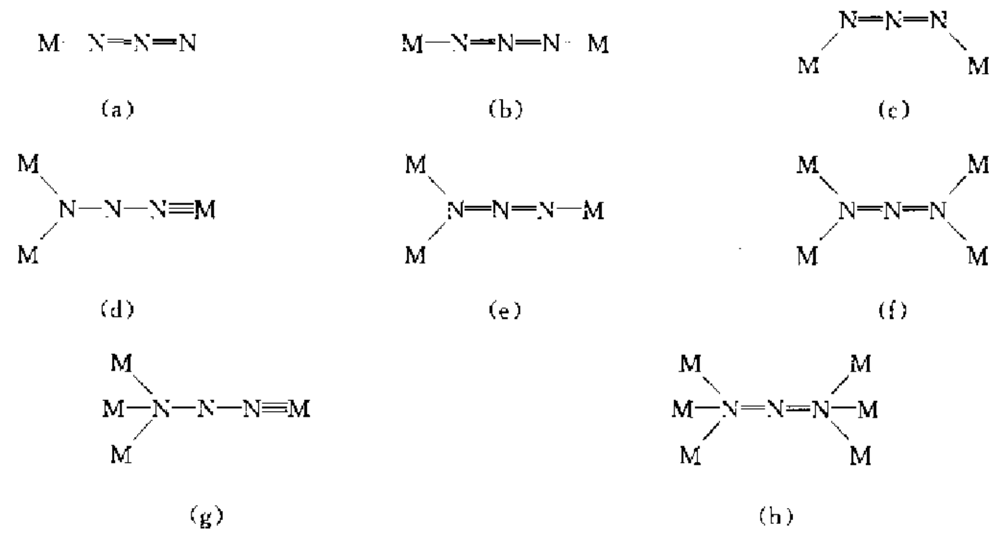






迄今已观察到 N_3^- 和金属原子 M 的配位型式列于表 14.1.1 中。

表 14.1.1　N_3^- 和金属原子的配位型式

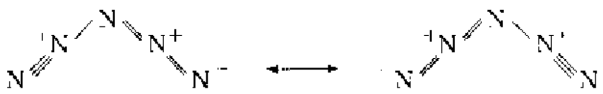


(c) N_5^+

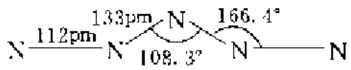
N_5^+ 已于 1999 年由 Christe 的研究组通过以下反应合成制得：

$$(N_2F)^+(AsF_6)^- + HN_3 \xrightarrow[-78^\circ C]{HF} N_5^+(AsF_6)^- + HF$$

$N_5(AsF_6)$ 是白色固体，微溶于液态无水氟化氢中，在 −78℃时可以保持稳定。通过拉曼光谱和 ^{14}N 与 ^{15}N 的 NMR 测定，N_5^+ 具有 C_{2v} 对称性，它的结构可用下面共振式表达它的价键：

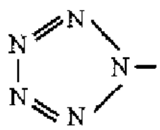
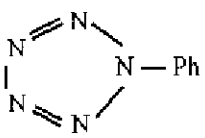


通过密度函数理论计算，得到这个离子的优化的几何参数为：



氮的连接性是指化合物中 N 原子相互连接在一起的程度。氮的连接性远不如碳，也不如磷。这是由于在较小的以单键结合的 N 原子中存在着非键电子对，它显著地减弱 N—N 键，它也容易受到各种亲电物种的作用。迄今除上述 N_5^- 和 N_5^+ 外，已知含氮原子链及环的化合物的结构和实例列于表 14.1.2 中。注意在这些实例中的氮原子链都不是直线的构型。

表 14.1.2　N 原子的连接性

链或环中氮原子的数目	链或环中的键	实　例
3	$[N—N—N]^+$	$[H_2NNMe_2NH_2]Cl$
3	N—N═N	MeHN—N═NH
4	N—N═N—N	$H_2N—N═N—NH_2$，$Me_2N—N═N—NMe_2$
4	N—N—N—N	$(CF_3)_2N—N(CF_3)—N(CF_3)—N(CF_3)_2$
5	N═N—N—N═N	PhN═N—N(Me)—N═NPh
6	N═N—N—N—N═N	PhN═N—N(Ph)—N(Ph)—N═NPh
8	N═N—N—N═N—N—N═N	PhN═N—N(Ph)—N═N—N(Ph)—N═NPh
5		

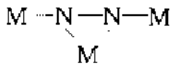
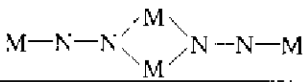
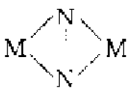
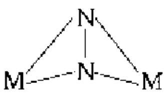
14.1.3　二氮络合物

N_2 分子能和过渡金属反应生成二氮络合物，N_2 作为一个配位体和金属原子 M 有着多种配位型式。二氮络合物的结构和性质对了解生物固氮模型有重大意义，也是了解合成含氮化合物反应机理的重要基础。已知二氮配位体的配位型式列于表 14.1.3 中，有关若干二氮金属络合物中的二氮配位体和金属原子配位的骨架结构示于图 14.1.1 中。下面分别按配位型式进行讨论：

1. η^1-N_2

第一个合成出以 N_2 分子作为配位体的络合物为 $[Ru(NH_3)_5(N_2)]Cl_2$，它是在 1965 年合成并予以鉴定的，它的配位型式示于图 14.1.1(a)。此后三十多年，有关二氮络合物的化学发展很快。已发现的大多数二氮络合物属于 η^1-N_2 型式，在这种配位型式中，二氮配位体以直线型端接，N—N 间的距离较气态 N_2 分子的键长略有增加。

表 14.1.3 二氮配位体的配位型式

配位型式	实例	d_{N-N}/pm	结构（图 14.1.2 中的序号）
(a) η^1-N_2 M—N≡N	$[Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$	112	(a)
(b) μ-(双-η^1)-N_2			
(i) M—N≡N—M	$[(C_5Me_5)_2Ti]_2(N_2)$	116(av.)	(b)
(ii) M═N═N═M	$[WI(PMe_2Ph)_3(py)(N_2)ZrCp_2Cl]$		
(iii) M≡N—N≡M	$\{[(Pr_2PCH_2SiMe_2)_2N]ZrCp\}_2(N_2)$	125～134	
(c) μ_3-N_2 	$(\mu_3$-$N_2)[(C_{10}H_8)(C_5H_5)_2Ti_2]$- $[(C_5H_4)(C_5H_5)_3Ti_2]$	130.1	(c)
(d) μ_3-N_2 	$[WCl(py)(PMePh)_3(\mu_3$-$N_2)]_2$ $(AlCl_2)_2$	125	(d)
(e) μ-(双-η^2)-N_2  （平面型）	$[\{i$-$PrPCH_2SiMe_2)_2N\}ZrCl]_2(N_2)$ $[(THF)_3Li(N_2)Li(THF)_3]^{2-}$ $Cp_2^*Sm(N_2)SmCp_2^*$	154.8 109 106	(e)
(f) μ-(双-η^2)-N_2  （非平面型）	$[(PhLi)_6Ni_2(N_2)(Et_2O)_2]_2$	135	(f)

2. μ-(双-η^1)-N_2

在这种配位型式中，二氮作为桥连配位体以直线型连接两个金属原子，按照价键形式，它们又可分为三种类型：

(i) M—N≡N—M：二氮配位体相当于中性$(N_2)^0$分子利用它的孤对电子和两个金属原子配位。这种型式的络合物N—N键较短，约为112－120pm。在$\{[(\eta^5$-$C_5Me_5)_2Ti]_2\}_2(N_2)$中，二核分子的骨架由两个$(\eta^5$-$C_5Me_5)_2Ti$基团通过N_2配位体桥连而成，Ti—N≡N—Ti 基本上呈直线排列，N—N间距离平均为116pm，如图14.1.2(b)所示。

(ii) M═N═N═M：二氮配位体相当于－2价的二氮烯基$(N_2)^{2-}$离子和两个金属原子配位。在络合物$[WI(PMe_2Ph)_3(py)(N_2)ZrCp_2Cl]$中，W═N═N═Zr呈直线型。迄今对这类配位型式没有报导准确的N—N间距离的数据。

(iii) M≡N—N≡M：二氮配位体相当于－4价的酰肼基$(N_2)^{4-}$离子和两个金属原子配位。在络合物$\{[(Pr_2PCH_2SiMe_2)_2N]ZrCp\}_2(N_2)$中，Zr≡N—N≡Zr呈直线型，N—N距离为125－134pm。

3. μ_3-N_2

在络合物$(\mu_3$—$N_2)[(C_{10}H_8)(C_5H_5)_2Ti_2][(C_5H_4)(C_5H_5)_3Ti_2]$中，二氮配位体同时和3个Ti原子配位，如图14.1.1(c)所示，N—N距离为130.1pm。

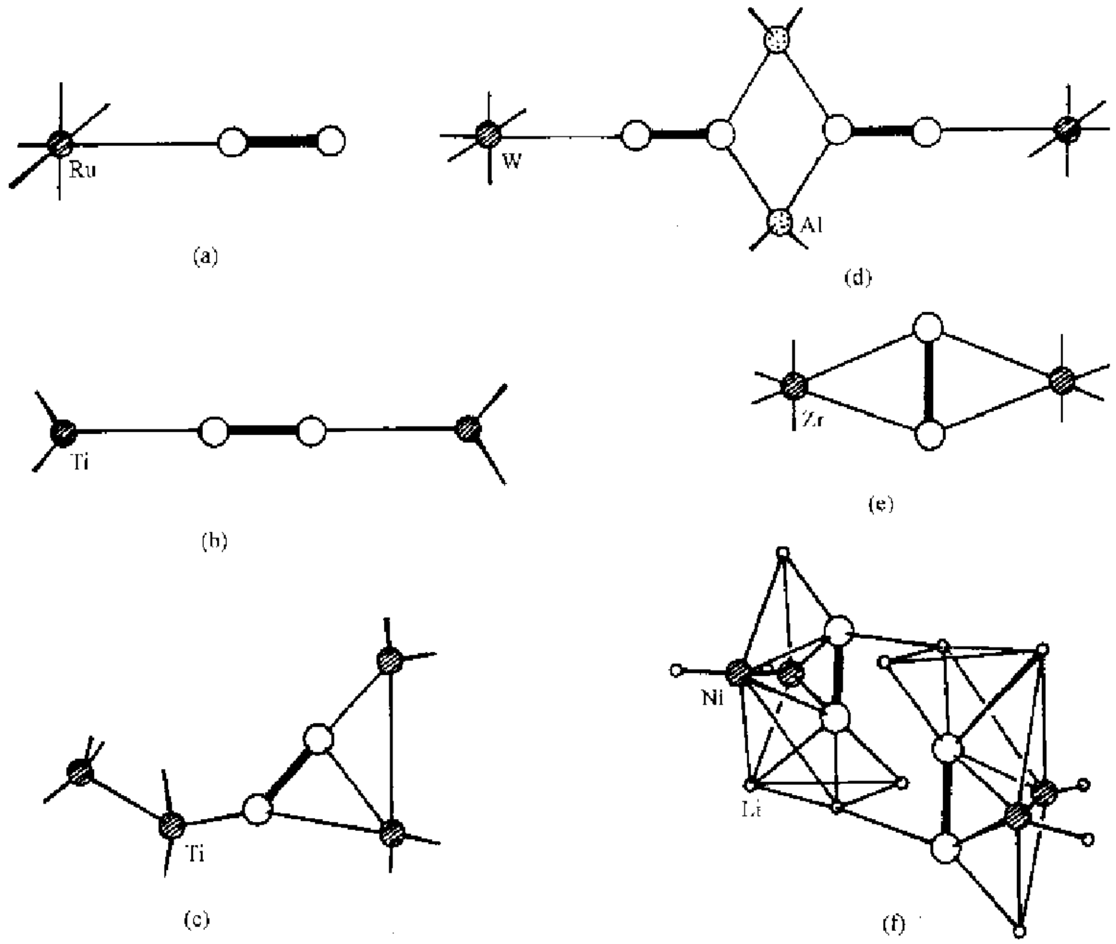


图 14.1.1 二氮配位体和金属原子配位的骨架结构

在混合金属络合物$[WCl(py)(PMePh)_3(\mu_3\text{-}N_2)]_2(AlCl_2)_2$中，两个 WNN 通过 2 个 $AlCl_2$ 桥连在一起，2 个 WNN 基本上呈直线形。在这结构中，4 个金属原子(2 个 W 和 2 个 Al)和 2 个 $\mu_3\text{-}N_2$ 配位体差不多处在同一平面上，如图 14.1.1(d)所示，N—N 间的距离为 125pm。

4. μ-(双-η^2)-N_2

这种配位型式 N_2 和 2 个金属原子 M 形成的配位结构有平面型和非平面型两种构象。在络合物$[(i\text{-}Pr_2PCH_2SiMe_2)_2NZrCl]_2(N_2)$中，$N_2$ 配位体处于两个 Zr 原子之间，呈平面型、侧面连接的配位型式，如图 14.1.1(e)所示。N—N 键长达 154.8pm，是迄今报导的过渡金属二氮络合物中具有最长的键长。在这种平面型的结构型式中，有两个反常短的 N—N 键，106pm 和 109pm(短于 N≡N 分子中的键长)，分别在化合物$[(THF)_3Li(N_2)Li(THF)_3]^{2+}$[5]和 $Cp_2^*Sm(N_2)SmCp_2^*$[6]中测得，其原因还没有说明。

络合物$[(PhLi)_6Ni_2(N_2)(Et_2O)_2]_2$的结构中，$N_2$ 配位体按侧边桥连两个 Ni 原子，呈非平面型结构，如图 14.1.1(f)所示。在此结构中 N—N 键长为 135pm。

二氮配位体和过渡金属的化学键可按端接和侧接两类讨论于下：

端接配位是由 N_2 分子的 $2\sigma_g$ 轨道和过渡金属的一个杂化轨道互相叠加，由 N_2 分子提供一对电子，形成 σ 配键；同时由二重简并的金属原子 $d\pi$ 轨道(d_{xz}，d_{yz})和 N_2 分子的二重简并空

$1\pi_g^*$ (π_{xz}^*, π_{yz}^*)轨道叠加，由金属原子提供电子形成反馈 π 配键。轨道相互作用情况示于图 14.1.2中。

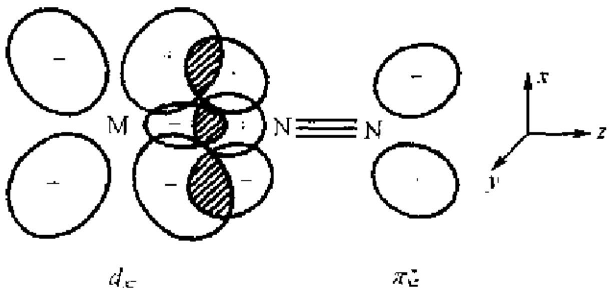


图 14.1.2　在端接的二氮络合物中，N_2 分子和过渡金属 M 的轨道相互作用

（二重 $d\pi$-$1\pi_g^*$ 叠加作用出现在 xz 和 yz 两个平面上，图中只示出 xz 一种）

侧接配位的成键作用也是由两部分形成：第一部分是由 N_2 分子充满电子的 π 轨道与方向合适的金属原子的空的杂化轨道之间互相叠加形成 σ 配键；第二部分为金属原子充满电子的 d 轨道和 N_2 分子空的 π^* 轨道之间形成两个反馈配键：其一具有 π 键对称性，如图 14.1.3(a)所示。另一具有 δ 键对称性，如图 14.1.3(b)。这些 π-和 δ-反馈键协同地加强了金属 M 和配位体 N_2 间的键。

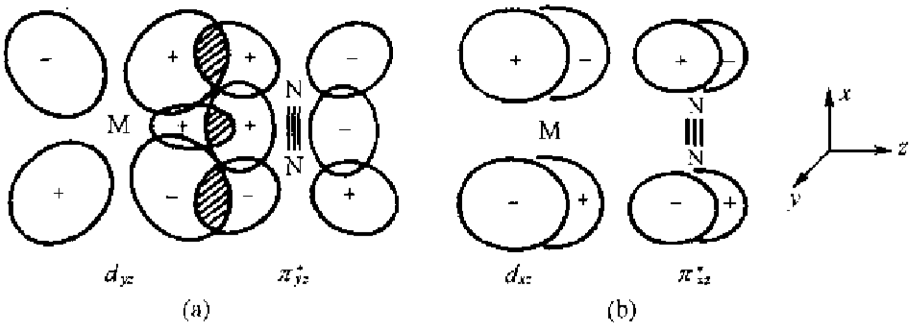


图 14.1.3　在侧接的二氮络合物中，N_2 分子和金属原子 M 的轨道相互作用

由于 δ-键的叠加作用比 π-键弱，所以端接配位型式优于侧接配位型式。配位体的成键作用强烈地依赖于它的电子结构和配位的几何型式。

过渡金属二氮络合物的成键作用已通过量子化学计算法研究过它们的 MO 的能级情况，其结果可归纳如下：

a. σ-配键和 π-或 δ-反馈配键都和金属-氮分子间的键有关，而以前者的作用为最重要。

b. 侧接配位的络合物中 N—N 键减弱较显著，因为电子是从 N_2 分子的成键的 π 和 σ 轨道提供给金属的空轨道。

c. 端接配位型式比侧接配位型式有利。在侧接配位络合物中弱的 N—N 键说明在这类化合物中 N_2 配位体具有更高活性。配位氮分子的还原作用可通过这种型式活化来实现。

14.2 氮的化合物

14.2.1 分子型氮的氧化物

氮在化合物中可表现出九种氧化态，其值从−3到+5。氮的电负性比氧低，它的氧化物及氧化所得的化合物的氧化数 n 为正值，数值在−1到+5之间。迄今已明确地知道了氮的八种氧化物：N_2O、NO、N_2O_2、N_2O_3、NO_2、N_2O_4、N_2O_5 和 N_4O。第九种氮的氧化物 NO_3 作为不稳定的中间体而存在于多种反应之中。有关氮的氧化物的结构和性质示于表 14.2.1 和图 14.2.1 中。

表 14.2.1 氮的氧化物的结构和性质

化学式	名称	氧化态	结构 (图 14.2.1 中的序号)	ΔH_f^0/kJ·mol^{-1}	性质
N_2O	氧化二氮 (笑气，氧化亚氮)	+1 (0，+2)	直线型 $C_{\infty v}$ (a)	82.0	熔点 182.4K，沸点 184.7K，无色不活泼气体，有愉快甜美气味
NO	一氧化氮 (氧化氮)	+2	$C_{\infty v}$ (b)	90.2	熔点 109K，沸点 121.4K，无色顺磁性气体
$(NO)_2$	氧化氮二聚体	+2	C_{2v} (c)，(d)	—	—
N_2O_3	三氧化二氮	+3 (+2，+4)	C_s (e)	80.2	熔点 172.6K，276.7K 分解，深蓝色液体，淡蓝色固体，可逆地分解为 NO 和 NO_2
NO_2	二氧化氮	+4	C_{2v} (f)	33.2	红棕色、顺磁性气体，活泼
N_2O_4	四氧化二氮	+4	D_{2h} (g)	9.16	熔点 262.0K，沸点 294.3K，无色液体，可逆地分解为 NO_2
N_2O_5	五氧化二氮	+5	C_{2v} (h)	11.3(气体) −43.1(晶体)	305.4K 升华，晶体由 NO_2^+ 和 NO_3^- 组成，无色，挥发性；气体由 N_2O_5 组成
N_4O	叠氮化亚硝酰	*	C_s (i)	−297.3	淡黄色固体

*氧化数的指认并不适合于 N_4O，因为分子中的 4 个 N 原子只有 1 个和 O 原子成键。

氮的氧化物均为平面构型，在这些化合物中氮原子均为正价氧化态。在 N_2O、N_2O_3 及 N_4O 等分子中的 N 原子有着不同的氧化态。在气态，6 个稳定的氮的氧化物均呈现正的生成焓，其基本的原因是由于 N≡N 键非常强。下面分别叙述各种氮的氧化物的结构和性质：

1. N_2O

氧化二氮，N_2O，是一直线型分子，由不对称的 N—N 键和 N—O 键组成，如图 14.2.1(a)。它和二氧化碳(CO_2)是等电子体系，其价键结构式可表达如下：

$$\overset{-}{N}=\overset{+}{N}=O \longleftrightarrow N\equiv\overset{+}{N}-\overset{-}{O}$$

氧化二氮加热至约 870K 会按下式分解：

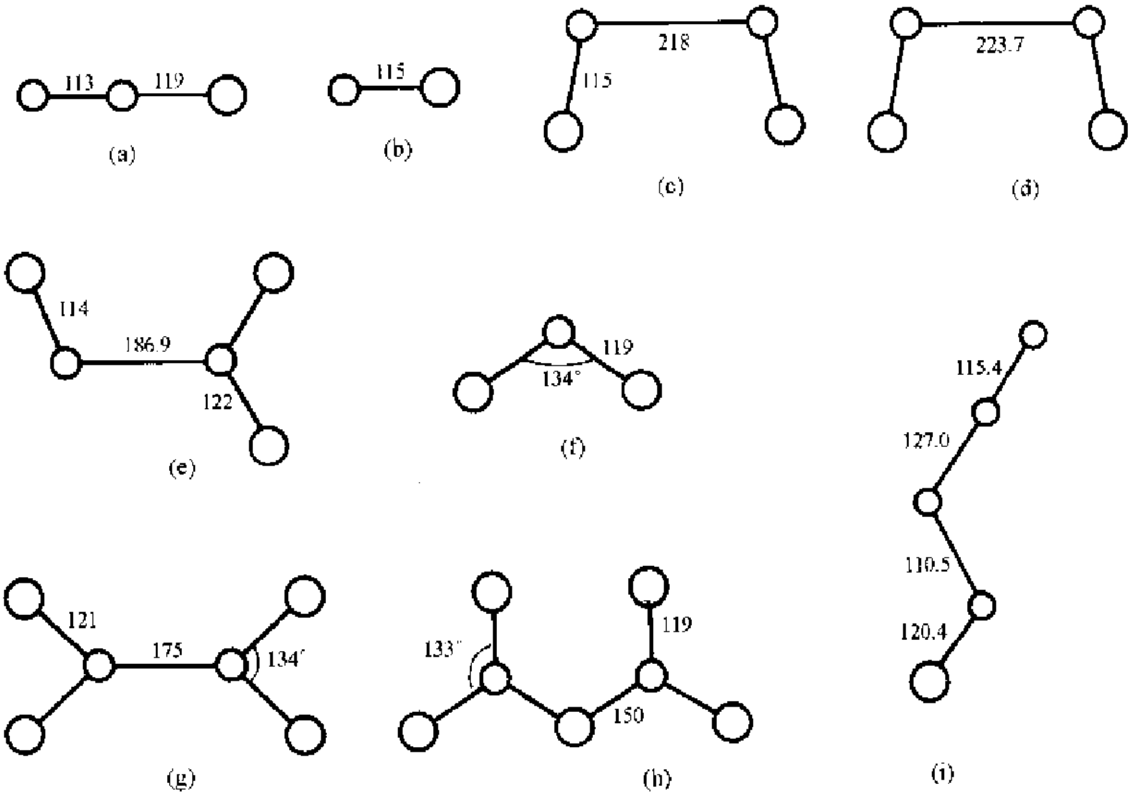


图 14.2.1 氮的氧化物的结构(键长单位为 pm)

(a) N_2O;(b) NO;(c) N_2O_2(晶体中);(d) N_2O_2(气相中);(e) N_2O_3;

(f) NO_2;(g) N_2O_4;(h) N_2O_5;(i) N_4O

$$N_2O \longrightarrow N_2 + \frac{1}{2}O_2$$

这个分解反应的活化能较高,约为 520kJ·mol^{-1},所以 N_2O 在室温时是一种不活泼的气体。

氧化二氮具有愉快的和甜美的气味,所以它又名叫笑气。

2. NO 和$(NO)_2$

已知最简单的热稳定的单电子分子是一氧化氮 NO,如图 14.2.1(b),它是一种非常有趣的气体,将在下节详细叙述。

把高纯的一氧化氮液化成无色液体时,部分二聚成$(NO)_2$。二聚体的解离焓为 15.52kJ·mol^{-1}。二聚体$(NO)_2$在晶体中和气体中的结构分别示于图 14.2.1(c)和(d)中。在此结构中 N—N 的距离很长,分别为 218pm(晶体中)和 223.7pm(气态中),迄今对它们的成键情况还没有满意的解释。

3. N_2O_3

将 NO 和 O_2 按照计量关系进行反应,可生成 N_2O_3:

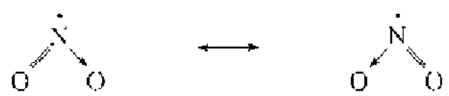
$$2NO + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow N_2O_3$$

低于 172.6K,N_2O_3 结晶成淡蓝色固体,熔化后成深蓝色液体。当温度升高,N_2O_3 解离成 NO 的数量增加,其中还有 NO_2 及 N_2O_4 成平衡的混合物。在 243K 以上,解离作用显著,成为带有绿色色调的液体,这是由棕色 NO_2 和蓝色 N_2O_3 混合所致。N_2O_3 分子中N—N距离

186.9pm，比肼($H_2N—NH_2$)分子中典型的N—N共价单键键长145pm长很多。N_2O_3分子的结构数据示于图14.2.1(e)中。

4. NO_2 和 N_2O_4

二氧化氮 NO_2 和四氧化二氮 N_2O_4 呈动态平衡，它随温度高低而变动。低于熔点(262.0K)完全由无色的、反磁性的 N_2O_4 分子所组成。当温度升高到沸点(294.3K)变为深红棕色、顺磁性液体，其中含0.1% NO_2。在373K，NO_2 的含量上升到90%。分子的键长和键角等构型数据示于图14.2.1(f)和(g)中。从 NO_2 的键角值很大以及它具有二聚性质来看，分子的成键情况可用下面价键的共振结构式描述：



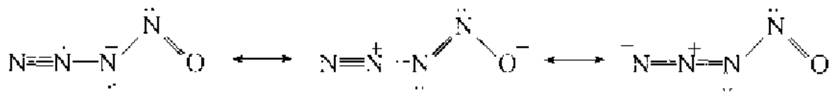
在平面型的 N_2O_4 分子中，N—N键长175pm，键的转动势垒约9.0kJ·mol^{-1}。虽然N—N键是σ型，但成键电子对在整个 N_2O_4 分子中离域运动，在两个N原子上双重占据的MOs间有着较大的推斥力使键增长。

5. N_2O_5

室温下 N_2O_5 是无色、对光和热敏感的、易挥发分解的晶体，它由直线型 NO_2^+ 离子(N—O 115.4pm)和平面正三角形 NO_3^- 离子(N—O 124.0pm)组成。N_2O_5 可由 HNO_3 和 P_4O_{10} 反应脱水制得。N_2O_5 的气相是分子型结构，如图14.2.1(h)，但它的构型数据并未可靠地测出。

6. N_4O

叠氮化亚硝酰，N_4O 是淡黄色固体，由无水的 NaN_3 和NOCl进行反应，随即在低温下进行真空升华形成。Raman光谱和从头计算所确定的结构示于图14.2.1(i)中。N_4O 分子的成键情况，可用下面的价键共振结构式表达：



14.2.2 一氧化氮

一氧化氮被美国科学(Science)杂志命名为1992年明星分子。在无机化学和生物无机化学中，它是一个得到最广泛地研究的分子。1998年诺贝尔生理学医学奖授予R.F.Furchgott、L.J.Ignarro和F.Murad等三人，正是因为他们发现了NO是心血管系统中传递信息的分子。他们的研究工作使人们第一次认识到NO可以在生物体内发挥传递信息作用，开创了NO的生物化学，为深入研究探讨NO在调节血压、控制血液凝结、抵御感染和传递信息等的作用奠定了基础。

NO可在动物体内生物合成而得，是一种内源性物质。它的重要性在于它能正常地维持动物的许多重要生理现象，例如神经信息传递、调节血压、控制血液凝结、癌细胞的摧毁以及大脑的记忆作用等。

基态时NO的价电子组态为：

$$(1\sigma)^2(1\sigma^*)^2(1\pi)^4(2\sigma)^2(1\pi^*)^1$$

它的分子轨道能级图示于图 3.3.6 中。所以在 NO 分子中，N 原子和 O 原子间有 1 个 σ 键，1 个 $2c$-$2e$ π 键和 1 个 $2c$-$3e$ π 键，分子的净键级为 2.5，键解离能为 627.5kJ·mol^{-1}，键长为 115pm，红外光谱振动波数为 1840cm^{-1}。NO 为异核双原子分子，分子的偶极矩 μ 为 0.554×10^{-30}C·m(0.166D)。

NO 分子的上述结构特点，使它具有下列性质：

(a) 顺磁性

未成对的 π^* 电子使 NO 分子具有顺磁性。由于它和 O_2 的顺磁机理很相似，NO 已广泛地用作研究各种金属蛋白质中金属的 O_2 配位环境的一种探针。其中特别是在含血红素氧的转移蛋白质中，经研究表明 NO 和 Fe^{2+} 结合，其形式和 O_2 近于相同，也同样带有提供顺磁性配位化合物的重要结果，因而可用顺磁共振谱测定。由不成对电子呈现出来的铁的 d 轨道特性，分析血红素蛋白质的亚硝酰配位化合物的顺磁共振特征性，就可以同时得到有关血红素周围配位体结合的环境和有关蛋白质的构象状况的信息。

(b) 低电离能

NO 分子的第一电离能为 891kJ·mol^{-1}，即 9.23eV。远低于 N_2(15.6eV)和 O_2(12.1eV)。NO 分子电离后变为 NO^+ 离子，键级增加为 3.0，N—O 键长缩短为 106pm，N—O 键伸缩振动波数为 2300cm^{-1}。稳定的 NO^+ 在许多亚硝酰盐中出现，例如：$(NO)HSO_4$，$(NO)ClO_4$，$(NO)BF_4$，$(NO)FeCl_4$，$(NO)AsF_6$，$(NO)PtF_6$，$(NO)PtCl_6$ 和 $(NO)N_3$ 等。在亚硝酸的酸性溶液中也存在 NO^+：

$$HNO_2+H^+ \longrightarrow NO^+ + H_2O$$

(c) 氧化还原性

NO 的氧化态较低(+2)，是一个很好的还原剂，例如：NO 暴露于空气中，和 O_2 作用生成 NO_2：

$$2NO(g)+O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g)$$

NO 能将 O_3 还原为 O_2：

$$NO(g)+O_3(g) \longrightarrow O_2(g)+NO_2(g)$$

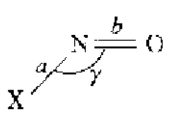
在高温下，NO 能将 CO_2 还原为 CO：

$$NO(g)+CO_2(g) \xrightarrow{\text{加热}} CO(g)+NO_2(g)$$

NO 能和 F_2，Cl_2，Br_2 反应给出相应的卤化亚硝酰：

$$2NO(g)+X_2(g) \longrightarrow 2XNO(g)$$

XNO 的构型如下：



X=F，a=152pm，b=114pm，γ=110°

X=Cl，a=197pm，b=114pm，γ=113°

X=Br，a=213pm，b=114pm，γ=117°

NO 还能将 I_2 还原为 I^-：

$$2NO(g)+3I_2(s)+4H_2O(l) \longrightarrow 2NO_3^-(aq)+8H^+(aq)+6I^-(aq)$$

NO 在一定条件下显示氧化剂性能，由+2 价还原为 0 价的 N_2，例如：

$$2NO(g)+2H_2(g) \longrightarrow N_2(g)+2H_2O(l)$$

$$6NO(g)+P_4(s) \longrightarrow 3N_2(g)+P_4O_6(s)$$

NO 也可还原为 NO^-，在 NO^- 离子中 N—O 键减弱，这时键长为 126pm，键伸缩振动波数为

$1290cm^{-1}$。

NO 在 1.0V 附近的电化学氧化作用，近来已设计出用作 NO 选择性微电量探针电极，用以测定 NO 在生物组织中释放的数量。

(d) 配位性能

NO 分子的孤对电子使它能以端接配位或桥接配位形式形成许多配位化合物。根据端接所形成的配位化合物的几何形态，可将 NO 配位体看作为 NO^+ 和 NO^- 两种配位形式：

NO^+：NO 比 CO 多一个电子，在一些配位反应中，可将 NO 看作 3*e* 给体，即先将 NO 上的一个电子给予金属原子 M，使金属原子氧化态降低 1，NO 变成 NO^+，然后，NO^+ 作为 2*e* 给体和金属原子配位结合。NO^+ 和 CO 是等电子体系，所以这种配位形式的 M—N—O 键角和直线型的 M—C—O 相似，许多实例说明 M—N—O 键角接近 180°，范围在 165°～180°。由于这种直线型的配位方式 NO 是 3*e* 给体，按电子数规则，在金属羰基化合物中，3 个端接的 CO 可用 2 个 NO 置换。

NO^-：当 NO 按 XNO 成键方式和 M 配位，其构型和化合物 XNO 相似，M—$\ddot{N}$=O（弯曲）键角范围为 120°～140°，M—N 的键级为 1，NO 作为 1*e* 给体。

NO 的上述两种配位特征的结构和性质，列于表 14.2.2 中。

表 14.2.2　M—NO 配位化合物的两种配位型式

性质	直线型 NO^+(M—N—O)	弯曲型 NO^-(M—$\ddot{N}$=O 弯曲)
键角	165°～180°	120°～140°
M—N 键长/pm	～160	>180
N—O 键长/pm	110～122	111～117
NO 振动波数/cm^{-1}	1650～1985	1525～1590
化学性质	亲电性	亲核性
	NO^+ 类似于 CO	NO^- 类似于 O_2
价键结构	M^-=N^+=O	M—$\ddot{N}$=O（弯曲）
配位行为	3*e* 给体	1*e* 给体

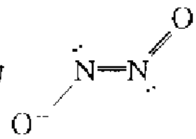
需要强调一点，不论 NO 配位体相当于 NO^+ 或 NO^- 配位型式，都不说明可从该配位化合物中释放出自由的 NO 或 NO^+ 或 NO^- 物种。

14.2.3　氮的含氧酸和含氧酸离子

氮的含氧酸既可作自由酸的型式或以它们的盐的型式存在。表 14.2.3 和表 14.2.4 分别列出已知的氮的含氧酸和氮的含氧酸离子的结构和性质。有关氮的含氧酸及氮的含氧酸根的结构则分别示于图 14.2.2 和图 14.2.3 中。现将它们的情况分述如下：

表 14.2.3 氮的含氧酸

化学式	名称	性质	结构(图 14.2.2 中的序号)
HO-N=N-OH	连二次硝酸 (hyponitrous acid)	弱酸,其盐已知	反式结构
H_2N-NO_2	硝酰胺 (nitramide)	连二次硝酸的同分异构体	(a)
HNO	硝酰 (nitroxyl)	反应中间物,其盐已知	(b)
$H_2N_2O_3$	低硝酸 (hyponitric acid)	仅在溶液和盐中发现	
HNO_2	亚硝酸 (nitrous acid)	不稳定,弱酸	(c)
HNO_3	硝酸 (nitric acid)	稳定,强酸	(d)
H_3NO_4	原硝酸 (orthonitric acid)	酸未制得,Na_3NO_4 和 K_3NO_4 已制得	

(1) 连二次硝酸,它的化学式为 HON=NOH,因尚未得到这种酸的纯物种,结构尚未测得。$(ON—NO)^{2-}$离子具有反式构型,它的化学结构式为  ,如图 14.2.3(a)所示。

连二次硝酸的同分异构体硝酰胺 H_2N-NO_2 是弱酸性化合物,其结构示于图 14.2.2(a)中。在该分子中,NNO_2 平面与 H_2N 平面的夹角为 52°。

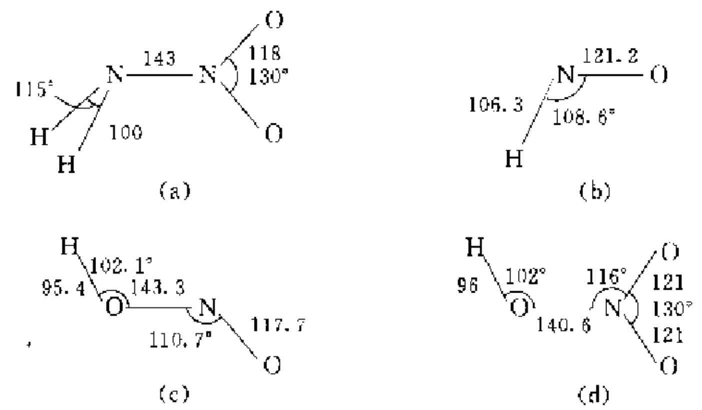
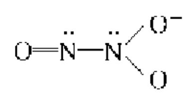


图 14.2.2 氮的含氧酸的结构(键长单位为 pm)

(2) 硝酰,HNO 是瞬间存在的物种,它的结构示于图 14.2.2(b)中。关于$(NO)^-$离子的结构已通过 X 射线衍射法测定$(Et_4N)_5[(NO)(V_{12}O_{32})]$结构而得到。$NO^-$埋藏在$(V_{12}O_{32})^{4-}$的碗形空穴中,N—O 键长为 119.8 pm,它较中性的 NO 分子(115.0 pm)长。

(3) 低硝酸,$H_2N_2O_3$ 迄今尚未制得,但它的盐是已知的。$N_2O_3^{2-}$ 中 2 个 N 原子均有孤对电子,整个离子不是平面构型,因而有顺式和反式结构,如图 14.2.3(b)和(c)所示,它们的对称性均为 C_s。$N_2O_3^{2-}$ 离子的化学结构式为:



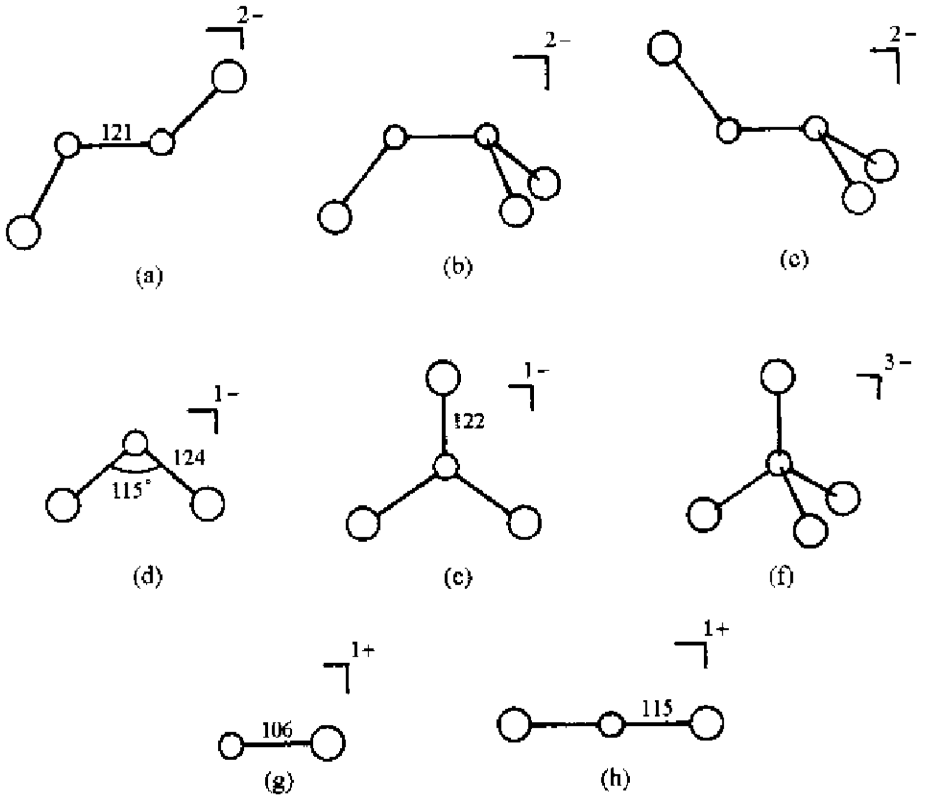


图14.2.3 氮的含氧酸离子的结构(键长单位为 pm)

(a) $(ON=NO)^{2-}$; (b) 顺式-$N_2O_3^{2-}$; (c) 反式-$N_2O_3^{2-}$;

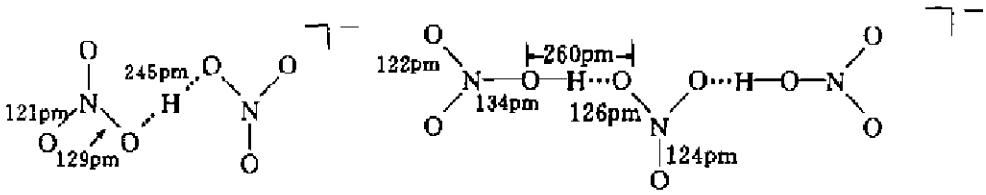
(d) NO_2^-; (e) NO_3^-; (f) NO_4^{3-}; (g) NO^+, (h) NO_2^+

(4) 亚硝酸,HNO_2 是一种重要的无机酸。虽然它从未以纯的化合物的形式分离出来,但它的水溶液广泛地作试剂使用。亚硝酸是中等强度的无机酸,$pK_a=3.35$(291K)。在气态,它呈反式平面结构,如图 14.2.2(c)所示。

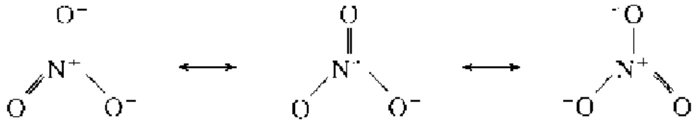
NO_2^- 为弯曲形离子,如图 14.2.3(d),具 C_{2v}对称性,它的化学结构可用下面价键结构式表达:



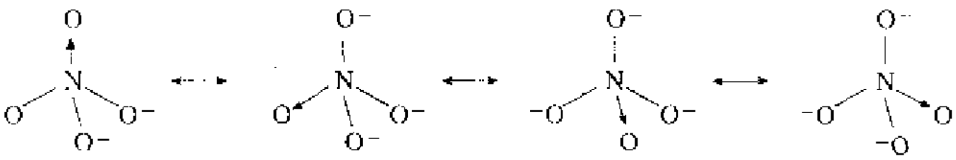
(5) 硝酸,HNO_3 是化学工业中三种主要的无机酸之一(另外两种为硫酸和磷酸)。硝酸是具有氧化性的强酸。气态时,它的结构参数示于图 14.2.2(d)中。晶态的硝酸水合物由$(H_3O)^+$和 NO_3^- 组成,通过强氢键结合成晶体。在酸式盐中的 HNO_3 分子,也是通过强氢键结合起来。例如 $K[H(NO_3)_2]$中的$[H(NO_3)_2]^-$和$(NH_4)H_2(NO_3)_3$ 中的$[H_2(NO_3)_3]^-$的结构可表示于下:



NO_3^- 为平面正三角形结构，具有 D_{3h} 对称性，如图 14.2.3(e)所示。NO_3^- 的化学结构可用下面价键结构式表达：



(6) 原硝酸，H_3NO_4 迄今尚未制得，但它的碱金属盐 Na_3NO_4 和 K_3NO_4 则已得到。由 Na_3NO_4 晶体的 X 射线衍射测得 NO_4^{3-} 离子具有规则的四面体结构，属 T_d 对称性，如图 14.2.3(f)所示。NO_4^{3-} 的化学结构可用下面价键结构式表达：



在讨论氮的氧化物时提到 NO^+ 和 NO_2^+，它们的结构分别示于图 14.2.3(g)和(h)中。NO^+ 结构具有 $C_{\infty v}$ 对称性；NO_2^+ 结构具有 $D_{\infty h}$ 对称性。它们的价键结构式分别为：

$$N\equiv O^+ \qquad O=\overset{+}{N}=O$$

表 14.2.4　氮的含氧酸离子

化学式	名称	氧化态	结构(图 14.2.3 中的序号)	性质
$(N_2O_2)^{2-}$	连二次硝酸根 (hyponitrite)	+1	反式，C_{2h}，(a)	还原剂
$(N_2O_3)^{2-}$	低硝酸根 (hyponitrate)	+2	顺式，C_{2v}，(b) 反式，C_{2h}，(c)	还原剂
NO_2^-	亚硝酸根 (nitrite)	+3	弯曲形，C_{2v}，(d)	氧化剂或还原剂
NO_3^-	硝酸根 (nitrate)	+5	平面形，D_{3h}，(e)	氧化剂
NO_4^{3-}	原硝酸根 (orthonitrate)	+5	四面体形，T_d，(f)	氧化剂
NO^+	亚硝鎓离子 (nitrosonium)	+3	$C_{\infty v}$，(g)	氧化剂
NO_2^+	硝鎓离子 (nitronium)	+5	$D_{\infty h}$，(h)	氧化剂

由上述讨论可见，NO_2^+，NO_2 和 NO_2^- 分别具有 16，17 和 18 个价电子，它们的键长和键角等结构参数分别如下：

	NO_2	NO_2	NO_2^-
N—O 键长/pm	110	119	124
键角	180°	134°	115°

14.2.4 氮的氢化物

1. 氨

最重要的氮和氢的化合物是氨 NH_3，它是无色带碱性气体，有着特征的气味，熔点 195K，沸点 240K。氨的沸点要比 PH_3 的沸点(185.4K)高得多，说明在液氨中分子间有着很强的氢键作用，液氨有着较高的气化热 23.35kJ · mol^{-1}。液氨是优良的非水溶剂，介电常数较水小，239K 时约 22。液氨对共价有机物的溶解性能较水好。液氨产生自解离现象：

$$2NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^- \quad K = 10^{-33}(223K)$$

所以在液氨中，NH_4^+(如 NH_4Cl)呈酸性，而酰胺盐(如 $NaNH_2$)呈碱性。

氨是重要的工业产品，氨水和铵盐用作农业上的氮肥。将氨氧化得硝酸和硝酸盐，是工业上的基础原料。

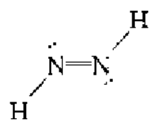
2. 肼

肼 H_2N-NH_2 是将 NH_3 的一个 H 原子被-NH_2 置换而得，它和 H_3C-CH_3 是等电子体。由于肼中每个 N 原子上都有孤对电子，使它的构象不可能是重叠式，而是偏转(gauche)式，同时使它具有较高活性，肼的水溶液有很强的还原性，所以肼的化学性质不同于乙烷。

肼的熔点为 275K，沸点为 387K，燃烧时能放出大量的热，−622kJ · mol^{-1}，可用作火箭燃料。

3. 二氮烯

二氮烯(diazene，或称二酰亚胺 diimide) HN═NH，是顺磁性黄色化合物，高于 93K 不稳定。在分子中，每个 N 原子都有孤电子对，它是用 sp^2 杂化轨道和 H 原子及相邻 N 原子形成 σ 键，孤对电子处于 1 个 sp^2 杂化轨道中，呈反式结构：



4. 羟胺

羟胺 NH_2OH 为白色固体，熔点 305K，但它宜于保存在 273K 以下，以免分解。羟胺碱性较氨弱，$K = 6.6 \times 10^{-9}(298K)$。

羟胺盐如：$(NH_3OH)Cl$，$(NH_3OH)NO_3$，$(NH_3OH)_2SO_4$ 较稳定，是用途很广的还原剂。

14.3 单质磷和由磷原子组成的物种

纯粹由磷原子组成的物种有许多种形式：多原子分子、构成晶体的无限共价网络、多磷负离子和分子化合物中由 P 原子形成的分子片等等。下面加以叙述。

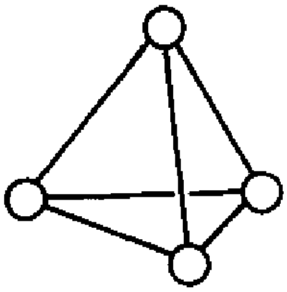
14.3.1 单质磷

1. P_4 分子和 P_2 分子

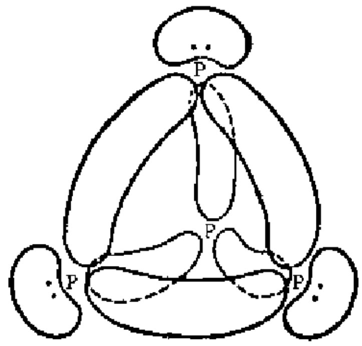
将磷灰石[主要成分为 $Ca_5F(PO_4)_3$ 和 $Ca_5(OH)(PO_4)_3$]用焦炭在电弧炉中加热还原，并加石英砂(SiO_2)促进生成 $CaSiO_3$ 的造渣反应，反应温度在 1100～1400℃生成 P_4 分子和 P_2 分子，将它通入水中冷却，得单质磷。

在不同的温度和压力下，单质磷存在多种同素异构体，它们在升高温度时都熔化为由 P_4 分子组成的液体。P_4 分子也存在于气相之中。P_4 分子具有正四面体形的结构，对称性属 T_d 点群，如图 14.3.1(a)所示。P—P 键长为 221pm。

在高于 800℃和低压的条件下，P_4 分子向 P_2 分子转变，达到平衡，P_2 分子具有三重键结构 P≡P，键长为 189.5pm。



(a)



(b)

图 14.3.1 (a) P_4 分子的结构；(b) P_4 分子中的弯键

P_4 分子中P—P间的化学键可简单地由 P 原子的 sp^3 杂化轨道叠加形成的弯键模型来理解。每个 P 原子利用 sp^3 杂化轨道中的 3 个轨道和相邻 3 个 P 原子的 sp^3 杂化轨道互相叠加成键，剩余 1 个 sp^3 杂化轨道由孤对电子占据。由于 sp^3 杂化轨道间的夹角为 109.5°，而四面体形 P_4 分子中P—P—P间的键角为 60°，所以相邻两个 P 原子的 sp^3 轨道的叠加的极大值不是处在P—P连线上，而是在该线的外侧，所以 P—P 共价键电子云的分布成弯曲形，如图 14.3.1(b)所示。实际上，P_4 分子能稳定存在，是和 P 原子的 $3d$ 轨道参加成键密切相关。d 轨道的参加，促进了 P_4 分子能量降低，使之形成稳定的 P_4 分子。N 原子的 $3d$ 轨道能级太高，不能参加成键，故 N_4 分子不能存在。

2. 白磷

将磷蒸气凝结，得白磷。在含有杂质时，白磷的颜色呈黄色又称为黄磷。白磷由 P_4 分子组成，是柔软、蜡状、半透明的固体，它溶于许多有机溶剂中，而不溶于水。在空气中白磷会自动氧化、燃烧出现火焰。白磷是剧毒物品，50mg 即可置人于死命。

在常温下，白磷以立方晶系的 α-型存在，它稳定的温度范围为－77℃到它的熔点 44.1℃。α-白磷的晶体学数据为：$a=1.851$ nm，$Z=56(P_4)$，$D=1.83g \cdot cm^{-3}$。它的晶体结构至今未能测定出来。在低于－77℃时，立方晶系 α-型白磷转变为六方晶系的 β-型白磷，它的密度为 $1.88g \cdot cm^{-3}$。

3. 黑磷

黑磷是单质磷的热力学最稳定的存在形式，它有三种不同的结晶形态：正交、三方和立方，还有无定形形态。黑磷和白磷不同，全部是高聚的、不溶的固态，它的蒸气压较低，是不能自燃的。黑磷是单质磷中密度最高、化学性质最不活泼的形式。

在高压下，正交黑磷可以可逆地转变为密度较高的三方黑磷和立方黑磷。正交黑磷的结构可看作由折皱的六元环的层组成，如图 14.3.2(a)。三方黑磷也是由六元环的层所组成，但不起折皱，如图 14.3.2(b)。立方黑磷中，每个磷原子都具有八面体的环境，如图 14.3.2(c)。

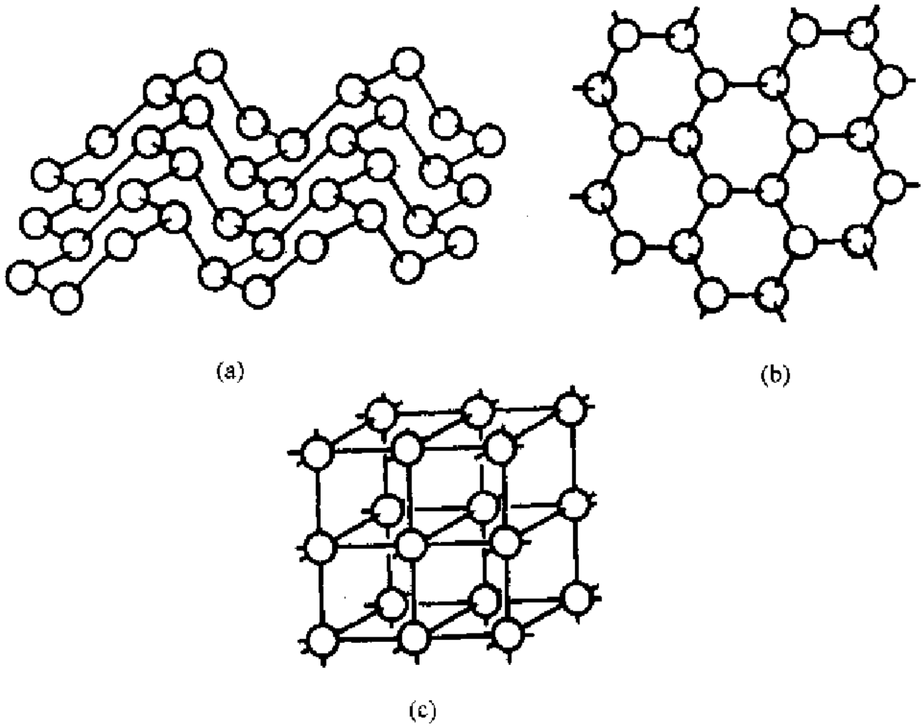


图 14.3.2 黑磷的结构

(a) 正交黑磷；(b) 三方黑磷；(c) 立方黑磷

4. 紫磷

单斜晶系的紫磷又称希托夫磷，它是由磷原子聚合而成的三维结构。在其中，每个 P 原子具有三角锥形排列的三个键，互相连接成管状结构，如图 14.3.3。这些管子互相平行地排列成双层，相邻两双层互相垂直地堆积连接起来，形成三维结构。

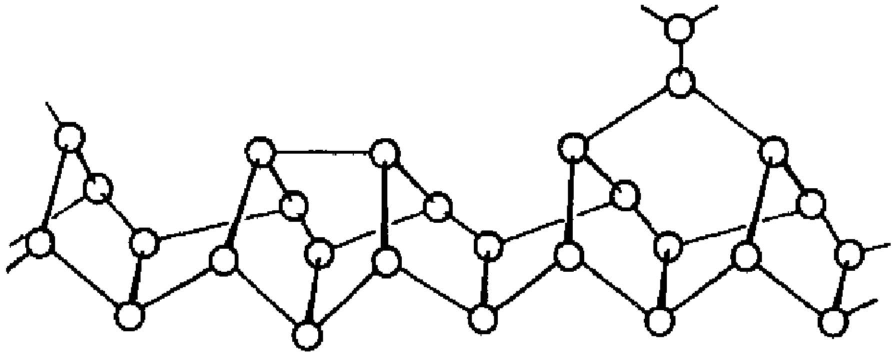


图 14.3.3 紫磷中的管状结构

5. 红磷

红磷一词是用以表达一系列带红色的磷，其中有些是晶体，有些是无定形体。红磷的密度范围在 2.0 到 2.4g·cm^{-3}，熔点范围在 585～610℃。红磷非常难溶解，不能自燃，几乎没有毒性。

6. 磷的各种同素异构体的转变

单质磷在不同温度和不同压力下的互相转变的情况，示于图 14.3.4 中。

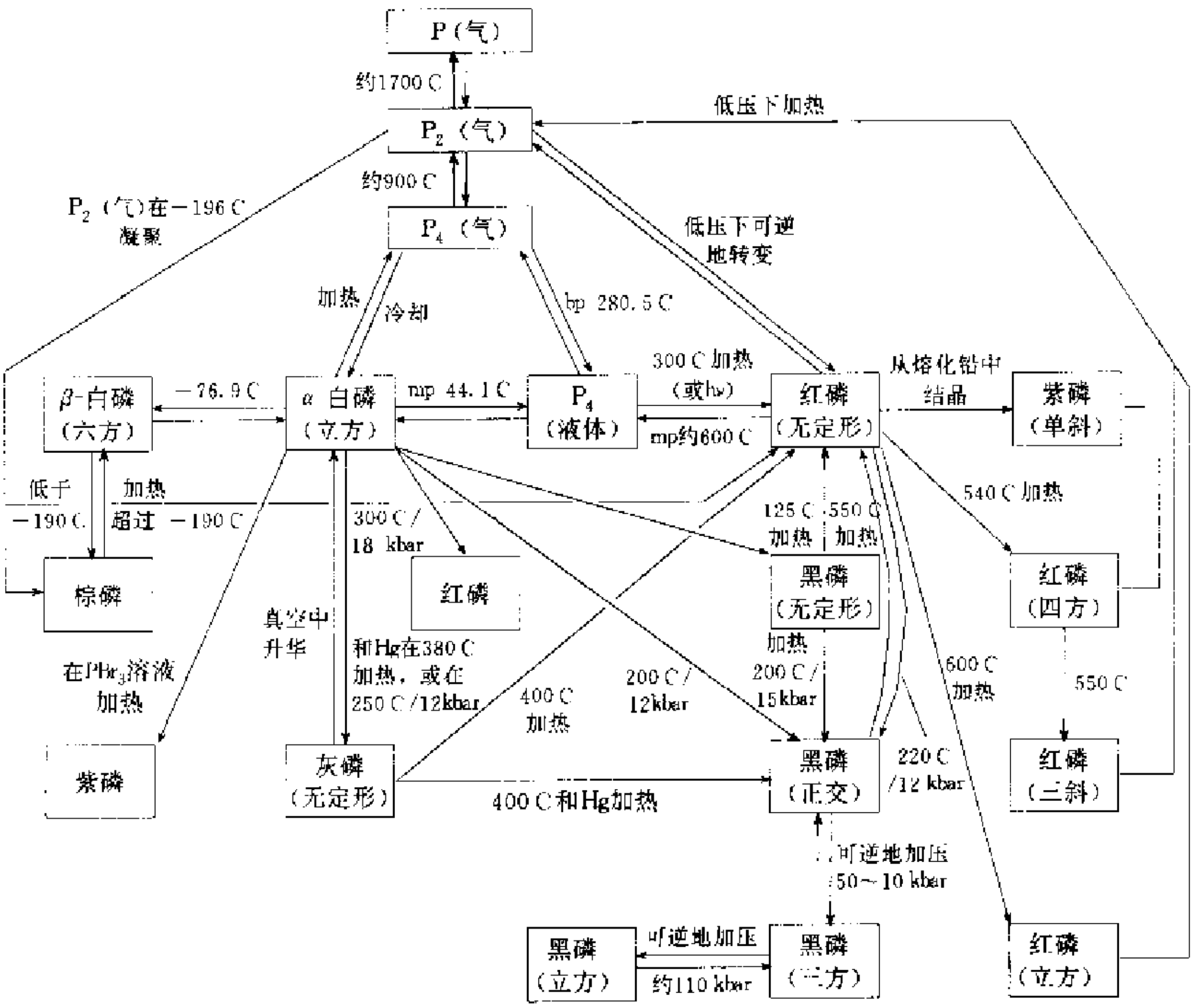


图 14.3.4 单质磷的各种形态间的互相转变的条件

14.3.2 多磷负离子

磷几乎能和所有的金属化合生成磷化物。现已知有 200 种以上二元磷化物，还有许多三元混合金属磷化物。这些磷化物由金属正离子和磷的负离子(P_n^{m-})组成。除了若干简单的负离子，如 P^{3-}，P_2^{4-}，P_3^{5-} 等以外，还有许多分立的多磷负离子，它们以环形、笼形、链形和层形等型式存在。图 14.3.5 示出若干有限的多磷负离子的结构。图 14.3.6 示出若干由磷原子组成无限长链和层的结构。

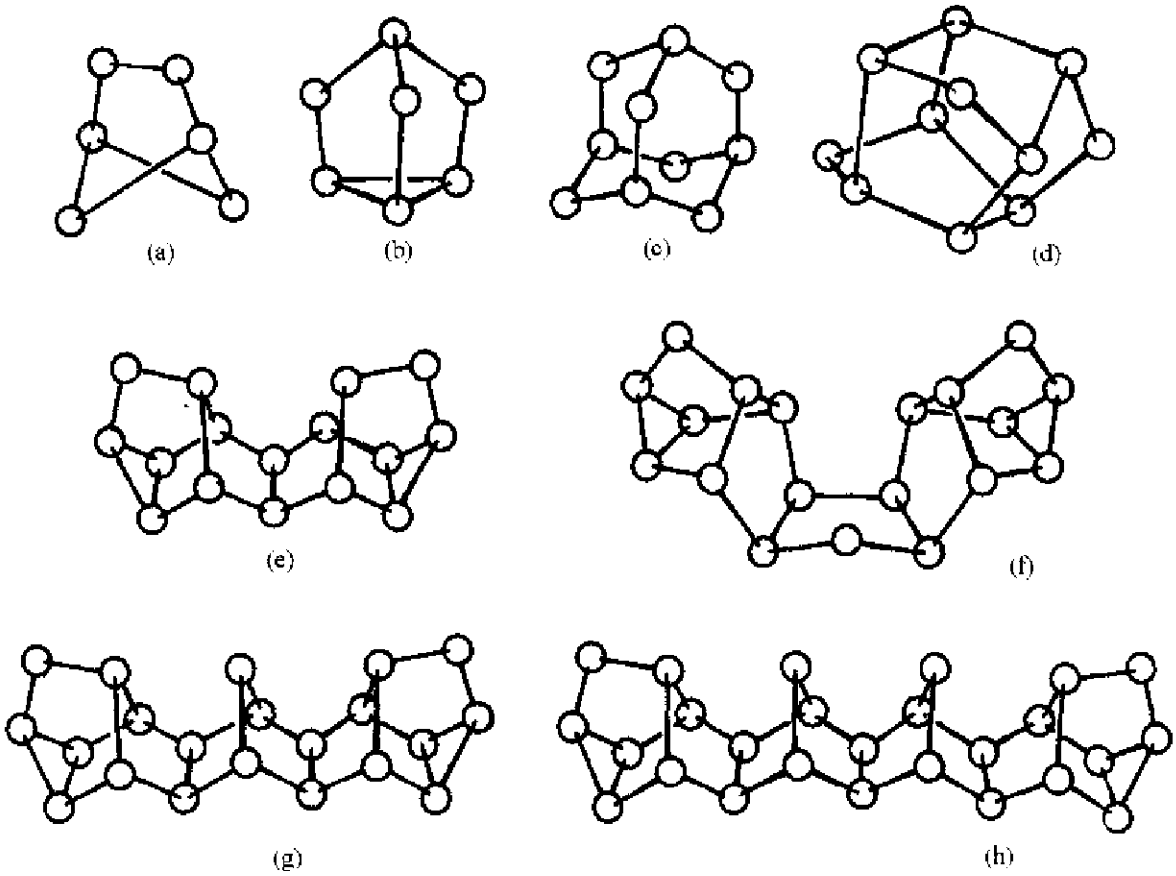


图 14.3.5 若干有限的多磷负离子的结构

(a) P_6^{4-}[在 $C_p''Th(P_6)ThC_p''$]中,C_p''=1,3-$Bu_2^tC_5H_3^-$];

(b) P_7^{3-}(在 Li_3P_7 中); (c) P_{10}^{6-}(在 Cu_4SnP_{10}中);

(d) P_{11}^{3-}(在 Na_3P_{11}中); (e) P_{16}^{2-}[在$(Ph_4P)_2P_{16}$中];

(f) P_{19}^{3-}(在 Li_3P_{19}中); (g) P_{21}^{3-}(在 $K_4P_{21}I$ 中); (h) P_{26}^{4-}

14.3.3 过渡金属配位化合物中多磷配位体的结构

由多个磷原子组成的配位体和金属原子结合形成过渡金属配位化合物,已经得到广泛而深入的研究。P_n 作为配位体包括单个 P 原子被封闭在金属原子形成的多面体孔隙之中,也包括 n=2～10 等多个磷原子组成的配位体。这些 P_n 基团可能是分立的链段、环、或其他形式的片断。P_n 基团的结构和它们的价电子数有关。图 14.3.7 示出若干以 P_n 基团作配位体形成的配位化合物中金属原子和 P_n 配位体结合部分的结构。

图 14.3.7 中(a)～(f)的 P_3,P_4,P_5,P_6 分别为平面型的三元环、四元环、五元环和六元环。若按中性基团计算价电子数分别和$(CH)_3$,$(CH)_4$,$(CH)_5$ 和$(CH)_6$ 的价电子数相同,它们和多环芳烃通过 π 键和金属原子形成 π 配位化合物相似。图 14.3.7 中(g)～(i)则为非平面型的 P_6 和 P_{10}基团所形成的结构。

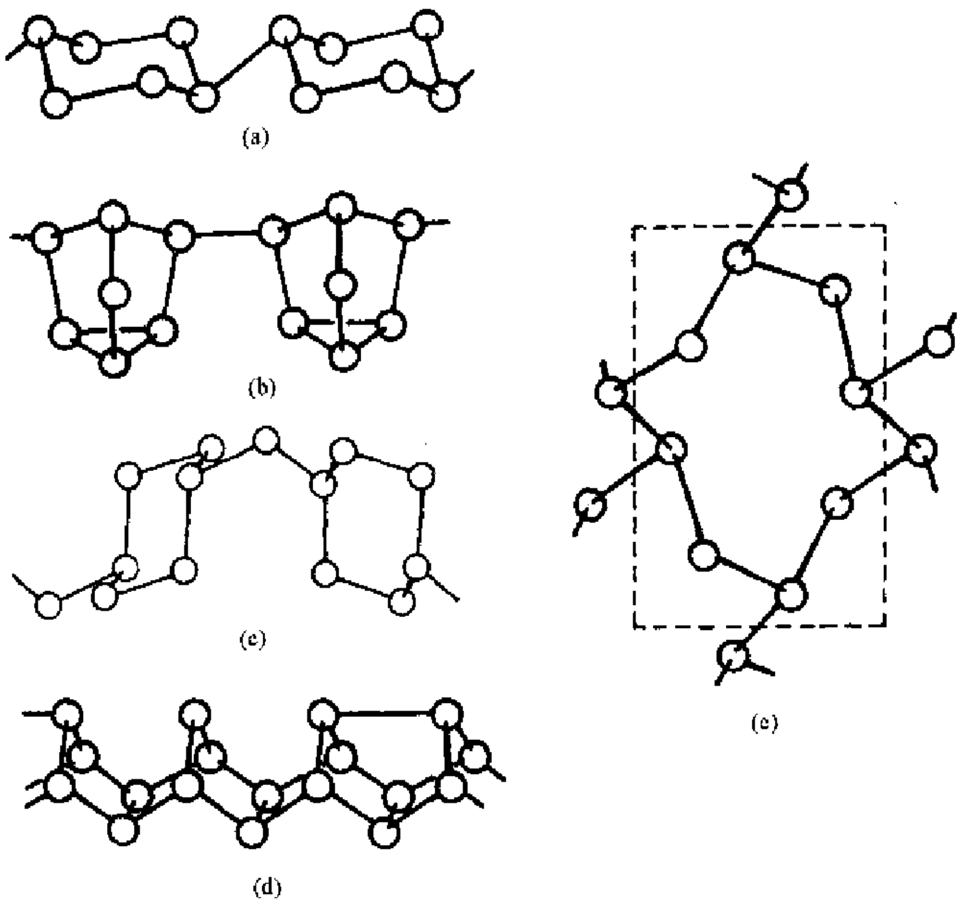


图 14.3.6 若干多磷负离子的无限长链和层的结构

(a) $[P_6^{4-}]_n$（在 BaP_3 中）；(b) $[P_7^-]_n$ （在 RbP_7 中）；(c) $[P_7^{5-}]_n$ （在 Ag_3SnP_7 中）；
(d) $[P_{15}^-]_n$（在 KP_{15} 中）； (e) $[P_8^{4-}]_n$ （在 CuP_2 中）

14.3.4 P_n 物种中的键价

由上述情况可见，P_n 物种的构型多种多样。怎样理解 P_n 物种在不同化合物中结构的多样性呢？最简单的方法是假设 P 原子遵循八隅律按下一公式计算出 P_n 物种的键价 b：

$$b=\frac{1}{2}(8n-g)$$

式中 n 为 P 原子的数目，g 为 P_n 中已有的价电子数目。若以图 14.3.5 中 8 个 P_n 物种为例，可得下列结果：

(a) P_6^{4-}：$g=34$，$b=7$；　　(b) P_7^{3-}：$g=38$，$b=9$；
(c) P_{10}^{6-}：$g=56$，$b=12$；　　(d) P_{11}^{3-}：$g=58$，$b=15$；
(e) P_{16}^{2-}：$g=82$，$b=22$；　　(f) P_{19}^{3-}：$g=98$，$b=27$；
(g) P_{21}^{3-}：$g=108$，$b=33$；　　(h) P_{26}^{4-}：$g=134$，$b=37$.

在这些物种中，b 值准确地和结构中 P—P 键的数目相同。这些多磷负离子中负电价的数目正好等于结构中只形成两个共价单键的 P 原子的数目。

对于图 14.3.7(a)～(f)的平面型多元环结构的 P_n 物种，可将它们看作和多环芳烃的情况

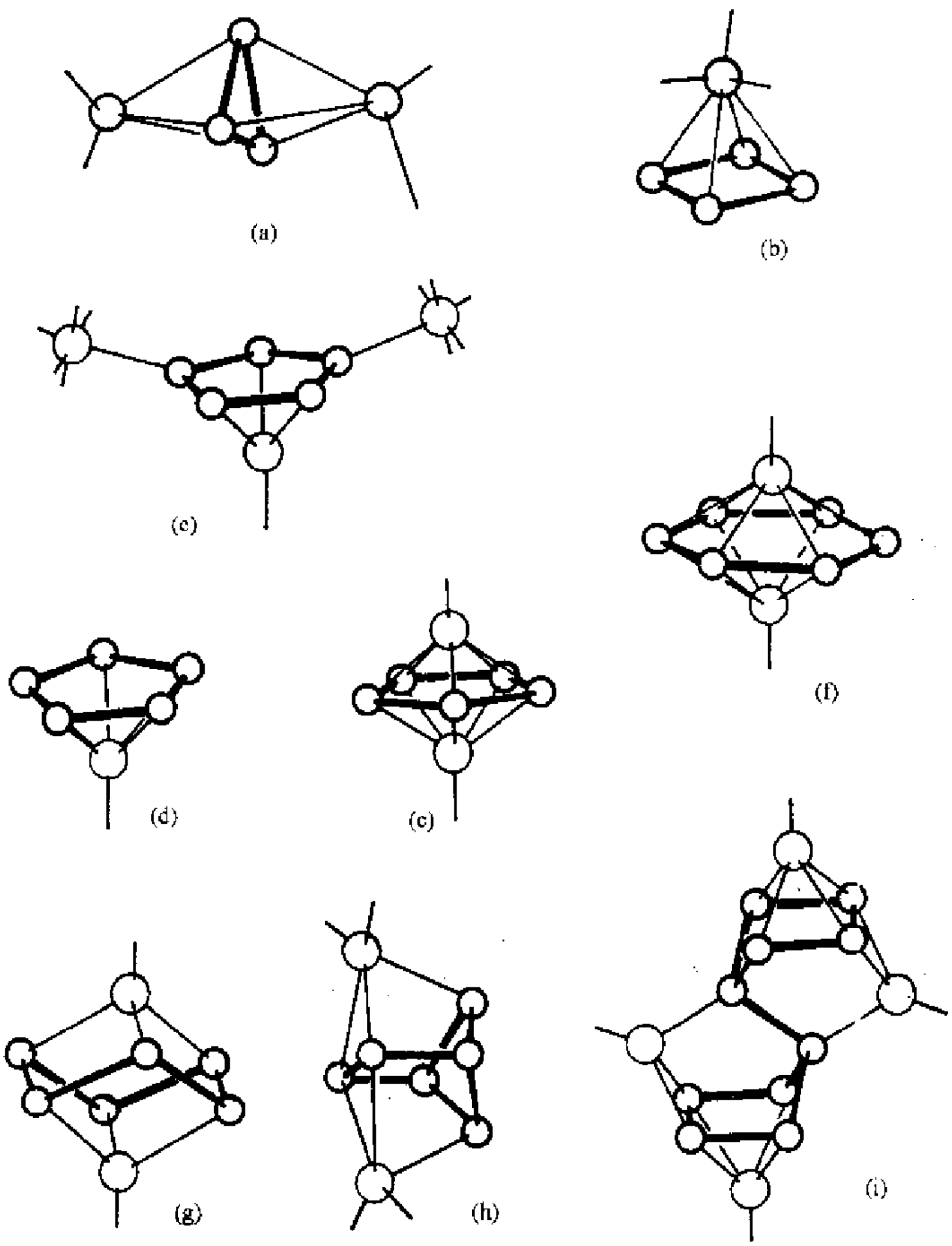


图 14.3.7 P_n 基团作为配位体在配位化合物中的结构

(a) $(Cp_2Th)_2P_3$；(b) $Cp^*Nb(CO)_2P_4$；(c) $Cp^*FeP_5[Cr(CO)_5]_2$；
(d) $CpFeP_5$；(e) $(Cp^*Cr)_2P_5$；(f) $(Cp^*Mo)_2P_6$；
(g) $(Cp^*Ti)_2P_6$；(h) $(Cp_2Th)_2P_6$；(i) $(CpRh)_4P_{10}$

相似，例如在(f)$Cp^*MoP_6MoCp^*$ 化合物中，P_6 物种的 $g=30$，$b=9$，说明它应像苯分子一样有 3 个 P—P 单键和 3 个 P＝P 双键，显示出单键和双键交替排布的芳香性，也和苯分子一样和过渡金属 Mo 形成夹层式的配位化合物。

由 P_n 物种作配位体形成的配位化合物中，P_n 和 M 间的化学键可分下面四种情况：

(a) 共价 P—M σ 键：由于它们相互各提供 1 个电子而共享一对电子，P_n 的价电子数 g

值增加 1。

(b) P→M σ 配键：P_n 中的价电子数不变。

(c) $\overset{P}{\underset{P}{\|}}$→M π 配：$P_n$ 中的价电子数不变。

(d) P_n 环($n=3,4,5,6$)中芳香性的离域 π 键电子和 M 形成 π 配键，M 和 P_n 相互提供价电子。

图 14.3.8 示出在不同配位化合物中 P_4 物种的结构。由图可见，随着 P_4 物种配位型式和 g 值的改变，P_4 物种的键数和结构也在改变。图中对每个化合物都给出它的 g 和 b 的数值。

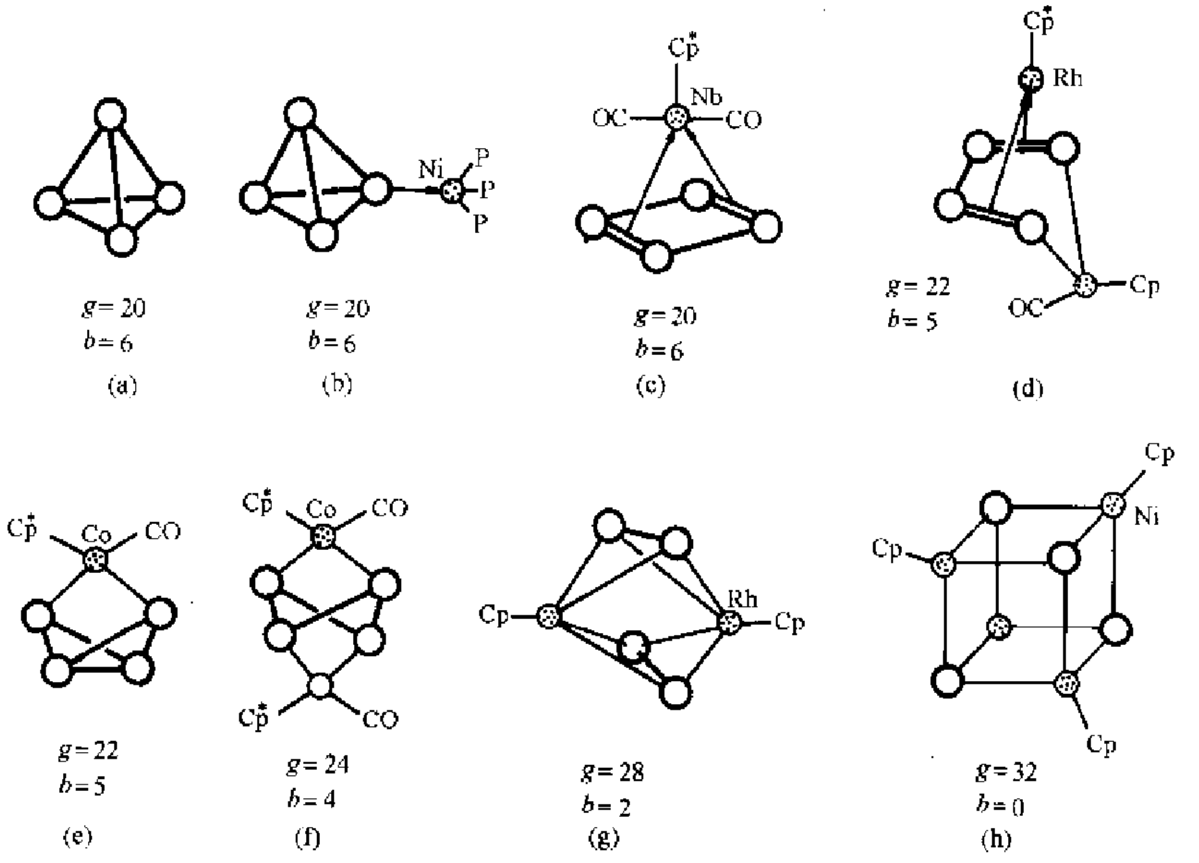


图 14.3.8　若干配位化合物中 P_4 物种的配位情况和化学键

(图中大白球代表 P 原子，→代表配键)

(a) P_4 分子；(b) $(P_4)Ni(PPh_2CH_2)_3CCH_3$；(c) $(P_4)Nb(CO)_2Cp^*$；

(d) $(P_4)Rh_2(CO)(Cp)(Cp^*)$；(e) $(P_4)Co(CO)Cp^*$；(f) $(P_4)[Co(CO)Cp^*]_2$；

(g) $(P_2)_2Rh_2(Cp)_2$；(h) $(P)_4(NiCp)_4$

14.4　磷在化合物中的配位几何型式

磷能以不同的氧化态、不同的配位数和不同的配位几何型式与非金属元素和金属元素直接成键，形成多种多样的化合物。在这些化合物中，磷和周围原子的配位几何型式是探讨磷原

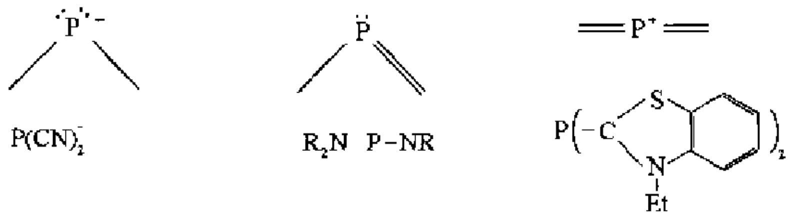
子的成键方式的根据，也是了解这些化合物的性质的结构基础。本节通过表 14.4.1 和图 14.4.1示出磷原子在化合物中的配位几何型式，并对其中一些结构进行讨论。

表 14.4.1 磷原子在化合物中的配位几何型式

配位数	配位几何形状	实　例	图 14.4.1 中的序号
1	线性	P≡N ，F—C≡P	(a)
2	弯曲形	$[P(CN)_2]^-$	(b)
3	三角锥形	PX_3(X=H，F，Cl，Br，I)	(c)
	平面三角形	$PhP\{Mn(C_5H_5)(CO)_2\}_2$	(d)
4	四面体形	P_4O_{10}	(e)
	平面四方形	$[P\{Zr(H)Cp_2\}_4]^+$	(f)
5	四方锥形	$Os_5(CO)_{15}(\mu_4\text{-}POMe)$	(g)
	三方双锥形	PF_5	(h)
6	八面体形	PCl_6^-	(i)
	三方棱柱形	$(\mu_6\text{-}P)[Os(CO)_3]_6^-$	(j)
7	单帽三方棱柱形	Ta_2P	(k)
8	立方体形	Ir_2P	(l)
	双帽三棱柱体	Hf_2P	(m)
9	单帽四方反棱柱体	$[Rh_9(CO)_{21}P]^{2-}$	(n)
	三帽三棱柱体	Cr_3P	(o)
10	双帽四方反棱柱体	$[Rh_{10}(CO)_{22}P]^{3-}$	(p)

(1) 磷的配位数为 1 的化合物已知有：P≡N ，P≡C—H ，P≡C—X (X 为 F 和 Cl)，P≡C—Ar (Ar 为 $Bu_3^tC_6H_2$ 等)。在这类化合物中，P 和 N 或 C 原子形成三重键，键长一般较短。图 14.4.1(a)中示出的P≡N 键长为 149 pm。

(2) 磷的配位数为 2 的化合物中，其价键结构式有三种：



在图 14.4.1(b)中示出的 $P(CN)_2^-$ 结构中，P—C 键长 173 pm， C≡N 键长 116 pm，CPC 键角 95°。

(3) 磷的配位数为 3 的化合物中，典型的、最常见的结构型式为三角锥形，平面型较少。三角锥形的化合物通式为 PX_3，X 可以是相同的基团，也可以是不同的基团，X=F，Cl，Br，I，H，OR，OPh，Ph，Bu^t 等等。一些化合物的构型数据如下：

PX_3	PH_3	PF_3	PCl_3	PBr_3	PI_3
P—X 键长/pm	144	157	204	222	252
X—P—X 键角	94°	96°	100°	101°	102°

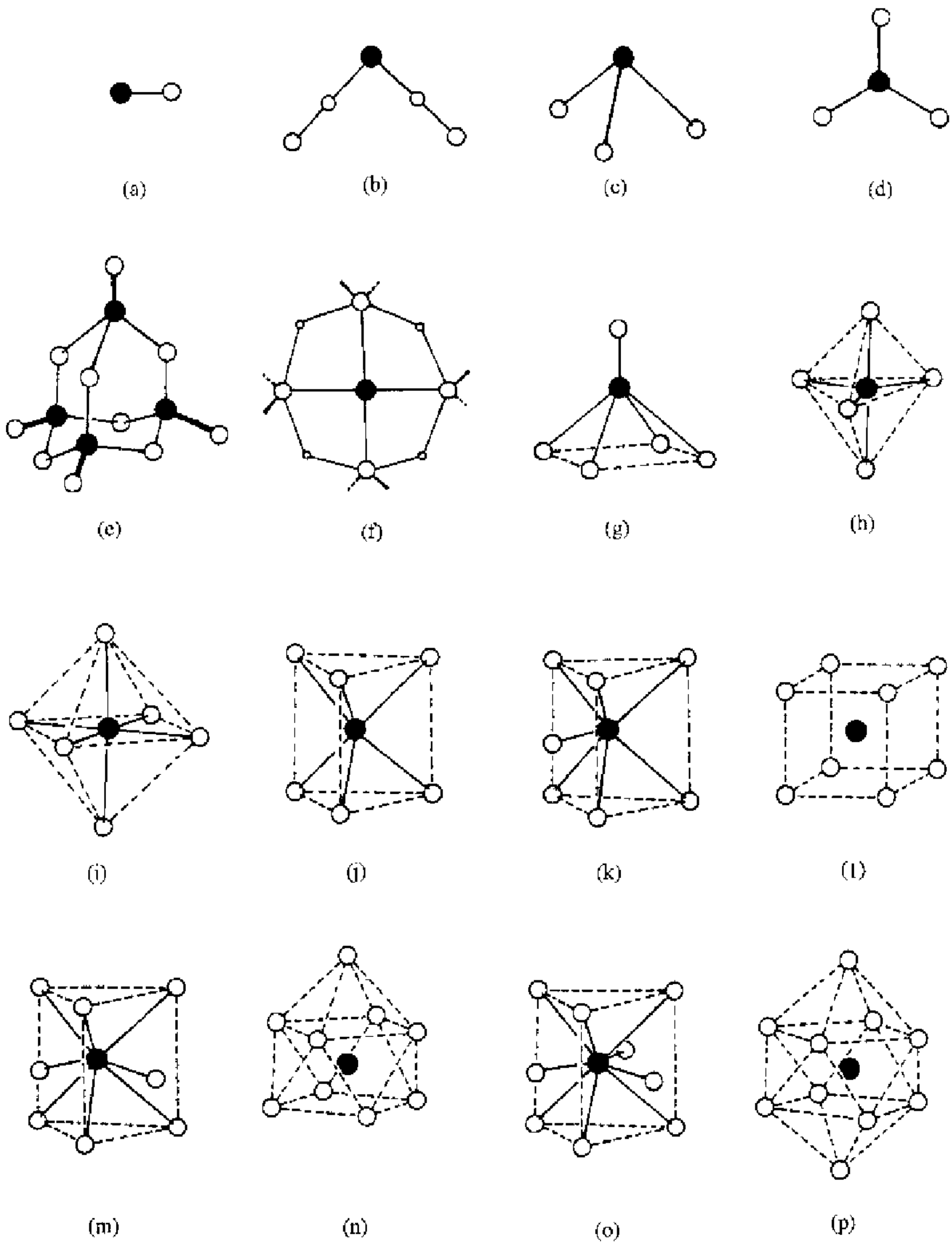


图 14.4.1 磷原子在化合物中的配位几何形状

(黑球代表磷原子,白球在不同化合物代表不同的原子,在正文中加以说明)

(a) $P\equiv N$; (b) $[P(CN)_2]^-$; (c) PX_3; (d) $PhP\{Mn(C_5H_5)(CO)_2\}_2$; (e) P_4O_{10}; (f) $[P\{Zr(H)Cp_2\}_4]^+$; (g) $Os_5(CO)_{15}(\mu_4\text{-}POMe)$; (h) PF_5; (i) PCl_6^-; (j) $[Os(CO)_3]_6P$; (k) Ta_2P; (l) Ir_2P; (m) Hf_2P; (n) $[Rh_9(CO)_{21}P]^{2-}$; (o) Cr_3P; (p) $[Rh_{10}(CO)_{22}P]^{3-}$

PX_3分子中有一孤对电子，而X又容易改变，使PX_3成为具有多种功能的配位体。PX_3和金属原子M间形成配位键($X_3P\rightarrow M$)的强弱受三种因素的制约：(a) 由于X基团不同，影响PX_3提供孤对电子形成σ $P\rightarrow M$键的强弱；(b) 由于X基团不同，影响金属原子的d电子反馈给P原子的$3d_\pi$轨道形成反馈π键的强弱；(c) X基团的大小产生的空间阻碍干扰形成配位键。利用分子轨道理论方法，就不同的X基团对这三个因素影响的大小次序作出下列估算：

σ $P\rightarrow M$配键成键能力：

$PBu^t_3 > P(OR)_3 > PR_3 \approx PPh_3 > PH_3 > PF_3 > P(OPh)_3$

π电子接受能力：

$PF_3 > P(OPh)_3 > PH_3 > P(OR)_3 > PPh_3 \approx PR_3 > PBu^t_3$

空间阻碍大小：

$PBu^t_3 > PPh_3 > P(OPh)_3 > PMe_3 > P(OR)_3 > PF_3 > PH_3$

$PhP\{Mn(C_5H_5)(CO)_2\}_2$分子中P原子分别和2个Mn及Ph基团中的C原子以单键相连，形成平面三角形，Mn—P—Mn的键角138°，而2个C—P—Mn的键角都是111°，三个键角总和为360°，所以P的3个键呈平面构型，如图14.4.1(d)所示。

(4) 磷酸、磷酸盐及许多五价磷的化合物具有配位数为4的四面体构型，其价键结构式可表达为3个单键和1个双键。图14.4.1(e)示出的P_4O_{10}分子结构就明显地具有这个特点，分子对称点群为T_d，其中4个P原子配位情况相同，都有一个端接的O原子，3个桥接的O原子，前者相当于P═O双键(图中用粗线表示)，键长为143 pm，后者相当于P—O单键，键长为160 pm，O—P—O键角为102°，P—O—P键角为123°。

P_4O_{10}俗称五氧化二磷是最常见的磷的氧化物，它除了由P_4O_{10}分子堆积成三方晶系的晶体外，还有两种由[PO_4]四面体共顶点连接成的正交晶系晶体：一种为介稳的二维层型结构，另一种为稳定的三维网络型结构。这三种P_4O_{10}遇水都反应形成磷酸。

P原子具有平面四方形的4配位结构是最近在[$P\{Zr(H)Cp_2\}_4$][BPh_4]化合物中发现。图14.4.1(f)示出[$P\{Zr(H)Cp_2\}_4$]$^+$的结构，图中大白球代表Zr，小白球代表H，8条线段代表Cp(即C_5H_5)。

(5) 在五配位的四方锥形结构的实例中，$Os_5(CO)_{15}(\mu_4\text{-}POMe)$的5个Os原子每个都和3个CO键连，组成四方锥形金属原子簇。P原子只和底面的4个Os原子相连。(图14.4.1(g)中只示出以虚线相连的底面上的4个Os原子)，P原子的另一配位是顶上的—OMe基团。

五价磷的卤化物在结构上具有多样性：

a. PF_5：三方双锥形结构，轴上键长$P—F_{ax}$ 158 pm，赤道上的键长$P—F_{eq}$ 152 pm。其结构示出于图14.4.1(h)中。

b. PCl_5：气相时为三方双锥形结构，$P—Cl_{ax}$ 214 pm，$P—Cl_{eq}$ 202 pm。晶态时为离子化合物，由$[PCl_4]^+$和$[PCl_6]^-$组成。$[PCl_4]^+$呈四面体构型P—Cl键长197 pm。PCl_6^-为八面体构型，P—Cl键长208 pm，示于图14.4.1(i)中。

c. PBr_5：晶态的PBr_5由PBr_4^+和Br^-组成。

d. PI_5：没有确实的证据说明它存在。

(6) 高配位数的P原子。在图14.4.1(j)～(p)的配位型式中，P周围的配位原子都是过渡金属元素，P填入过渡金属原子组成的配位多面体中，作为间隙原子，提供5个价电子以稳定这些簇合物骨架的结构。

14.5 磷氮化合物的结构和化学键

14.5.1 磷氮键的类型

当 P 原子和 N 原子直接成键时，它们间形成的化学键在整个无机化学中是最具多样性，也是最令人感兴趣的问题之一。磷 氮化合物可按它们之间的成键型式进行分类。含有 P—N 单键的化合物称为磷氮烷(phosphazanes)，含有 P═N 双键的化合物称为磷氮烯(phosphazenes)，含有 P≡N叁键的化合物称为磷氮炔(phosphazynes)。这三类化合物的磷-氮化学键的一般型式列于表 14.5.1 中。

表 14.5.1 磷-氮化学键的一般型式*

	磷氮烷	磷氮烯	磷氮炔
	$\ddot{P}^{+}$—N< $(sp^2)\sigma^2,\lambda^2$	$\ddot{P}$═N $(sp^2)\sigma^2,\lambda^3$	:P≡N σ^1,λ^3
P^{III}	$\ddot{P}$—N< $(sp^3)\sigma^3,\lambda^3$		
	>P—N< $(sp^3)\sigma^4,\lambda^4$		
	>P—N< $(sp^3)\sigma^4,\lambda^5$	>P═N $(sp^3)\sigma^4,\lambda^5$	>P≡N $(sp^2)\sigma^3,\lambda^5$
	>P—N< $(sp^3d)\sigma^5,\lambda^5$	N>P—N< $(sp^3)\sigma^4,\lambda^5$	
P^{V}		↕	
	P←N< $(sp^3d)\sigma^5,\lambda^5$	N>P═N< $(sp^3)\sigma^4,\lambda^5$	
	P←N< $(sp^3d^2)\ \sigma^6,\lambda^6$	>P═N $(sp^3)\sigma^3,\lambda^5$	

* 表中只标出 P 原子上的孤对电子和 P 原子所用的杂化轨道。表中 σ 和 λ 分别表示 P 原子的配位数和键数。

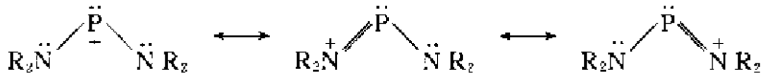
磷氮炔化合物很稀少。P≡N 双原子分子的键长为 149 pm。第一个制得含 P≡N键的稳定化合物为 $(P\equiv N—R)^+(AlCl_4)^-$，$R=C_6H_2(2,4,6\text{-}Bu^t_3)$，在这分子中 P≡N 键长为 147.5pm。

14.5.2 磷氮烷

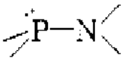
下面按表 14.5.1 中关于磷氮烷化学键的型式，举出实例讨论它们的结构和性质。

1. $\ddot{P}$—N< 键

在这种化学键型式中，P 原子利用 sp^2 杂化轨道成键，其中之一由孤对电子占据，另外两个和 N 原子形成两个共价键，所以分子呈弯曲形，例如 $Pr^i_2N—\overset{+}{P}—NPr^i_2$ 分子的结构可表达如下：



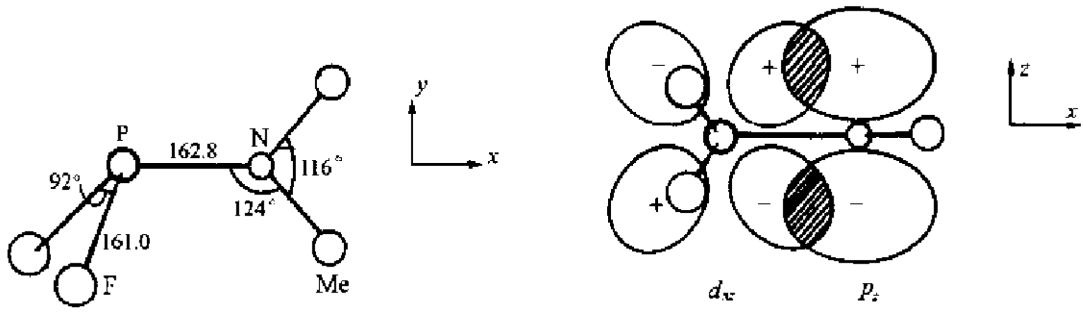
在这分子中，P—N 键键长为 161.2pm，短于典型的在 $H_3N\text{-}PO_3$ 分子中 P 和 N 原子上无孤对电子时的 P—N 单键键长值 177pm。N—P—N 键角为 115°，小于 sp^2 杂化时的理想值 120°，这是由于孤对电子的推斥作用所引起。

2.  键

$F_2P\text{-}NMe_2$ 是 $R_2P\text{-}NR_2$ 化合物的一个典型实例，它的特点有二：一是具有较短的 P—N 键，键长值为 162.8pm；二是 N 原子具有平面三角形构型，如图 14.4.1(a)所示。在这构型中，NC_2 三个原子所处的平面平分 F—P—F 键角(即此分子具 C_s 对称性)。

分子的几何构型以及 P—N 键键长变短说明 P—N 键带有双键性质，这是由于 P 原子和 N 原子间形成 π 键所致。若定 z 轴为垂直于 PNC_2 平面，x 轴平行于 P—N 键。N 原子上带有孤对电子的 p_z 轨道和 P 原子上空的 d_{xz} 轨道互相重叠，形成 π 键，如图 14.5.1(b)所示。

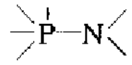
F_2PNH_2 分子的结构和 F_2PNMe_2 结构相似。P—N 键长为 166pm。



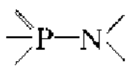
(a)　　　　　　　　　　　　　　　(b)

图 14.5.1 $F_2P\text{-}N(CH_3)_2$ 的结构

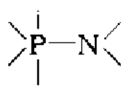
(a) 几何构型；(b) P 原子的 d_{xz} 轨道和 N 原子的 p_z 轨道叠加形成 π 键

3. 

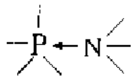
在$[PCl_2(NMe_2)_2]SbCl_6$ 晶体结构中，正离子$[PCl_2(NMe_2)_2]^+$具有四面体构型。$P(NH_2)_4^+$ 和 $P(NR)_4^{3-}$ 等离子亦为四面体构型，P—N 键长与典型共价单键相符。

4. 

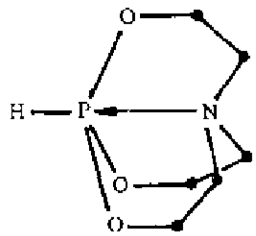
$(R_2N)_2POCl$，$(R_2N)POCl_2$ 以及$(R_2N)_3PO$ 等类型化合物具有这种键型，它们有着特殊的性质，例如$(Me_2N)_3PO$ 是一种无色易流动的液体，可以和水按任意比例混合，它和 $HCCl_3$ 形成的加合物能溶解离子化合物、溶解碱金属形成蓝色顺磁性溶液，具有很强的还原性。

5. 

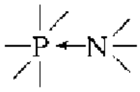
$F_4P\text{-}NEt_2$ 等具有这种键型，其中 P 原子采用 sp^3d 杂化轨道。

6. 

跨环磷氮烷(phosphatranes)具有这种键型的结构，它和跨环硅氮烷(silatranes)相似，它的结构式如下：



这个笼形分子中心的N→P键的键长一般比共价单键键长要长得多，P原子的配位为三方双锥形。

7. 

$F_5P\leftarrow NH_3$ 是一个八面体六配位的磷氮烷，其中P—N长达184.2pm。在另一个同样键型的化合物 $Cl_5P\leftarrow N\langle\ \rangle N$ 中，P—N 键长达202.1pm。这两个化合物键长的差异是由于F的高电负性，使 F_5P 基团比 Cl_5P 基团成为更强的受体。

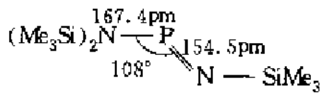
14.5.3 磷氮烯

磷氮烯以前称为磷腈(phosphonitrilic)化合物，其特征是含P═N基团。这类化合物，特别是含 $\equiv$P═N— 基团的化合物数量甚多，它们具有重要的应用潜力。

1. 磷氮烯中的键型

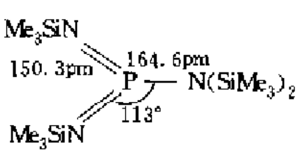
(a) 含—P═N—键型化合物

在这类键型中，P原子利用 sp^2 杂化轨道，其中1个放孤对电子，分子呈弯曲形，例如 $(SiMe_3)_2NPN(SiMe_3)$ 化合物的结构如下：



(b) 含 $\rangle$P═N—键型化合物

化合物 $(Me_3Si)_2NP(NSiMe_3)_2$ 属于这种类型，其结构为：



(c) 含 $\equiv$P═N—键型的化合物

含这种键型的最简单的化合物是亚氨基正膦(iminophosphorane)，$H_3P═NH$，它的衍生物很多，例如：

$R_3P═NR'$， $Cl_3P═NR$， $(RO)_3P═NR'$， $Ph_3P═NR$

在这些化合物中，P 原子用 sp^3 杂化轨道形成 4 个 σ 键，同时和 N 原子及其他相邻原子通过 d_π-p_π 轨道的叠加增强。

2. 环形磷氮烯的结构和化学键

将 PCl_5 和 NH_4Cl 用四氯乙烷作溶剂混合进行回流，其主要产品为环形三聚体$(PNCl_2)_3$和四聚体$(PNCl_2)_4$。三聚体和四聚体都是稳定的白色结晶物质，可用非极性溶剂重结晶纯化。

$(PNCl_2)_3$和$(PNCl_2)_4$的结构示于图 14.5.2 中。三聚体$(PNCl_2)_3$具有 D_{3h}对称性的平面六元环结构，Cl 原子对称地处在环平面的上方和下方。在环中，P—N 键键长相同，为 158pm，内角接近 120°，Cl—P—Cl 的平面和中心环的平面垂直，Cl—P—Cl 键角为 120°。

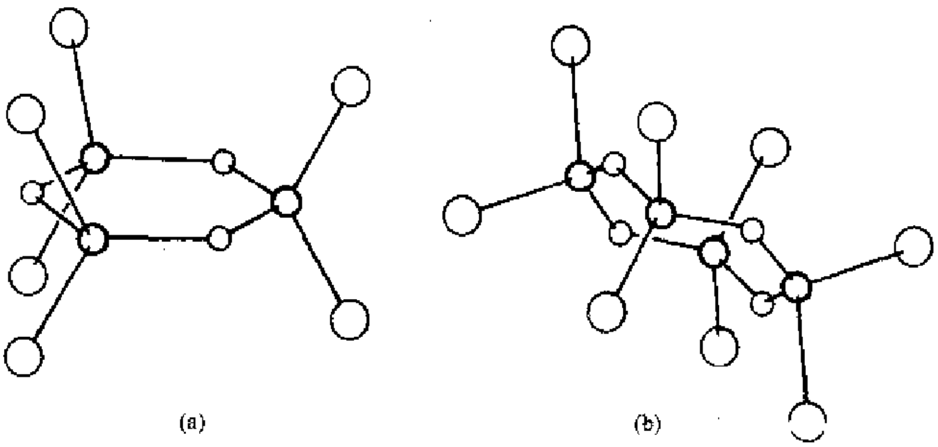


图 14.5.2 $(PNCl_2)_3$(a)和$(PNCl_2)_4$(b)的结构

$(PNCl_2)_3$分子中 P—N 键较短，这是由于 P 原子 d 轨道上的电子离域的结果。在这体系中，P 原子的 sp^3 杂化轨道和 N 原子的 sp^2 杂化轨道叠加形成 σ 键，同时由 N 原子的 p_z 轨道和 P 原子的 d 轨道互相叠加形成 π 键，使 P—N 间的化学键增强。图 14.5.3 示出$(PNCl_2)_3$分子中 π 键的形成情况。图(a)示出一个 P 原子的 d_{xz}轨道和相邻两个 N 原子的 p_z 轨道在环中的取向排布，图(b)示出从 z 轴俯视 d_{xz}轨道和 p_z 轨道互相叠加的情况，图(c)示出 P 原子的 $d_{x^2-y^2}$ 和 N 原子 sp^2 杂化轨道孤对电子轨道叠加在一起。图(d)示出 P 原子 d_{xz}轨道和 N 原子 p_z 轨道叠加时，可能发生"错配"，致令这些分子较易摺曲。通过这些相互作用，可在环形$(PNCl_2)_3$分子中原子间的成键得到加强：

(a) P 原子的 d_{xz}和 d_{yz}与 N 原子的 p_z 轨道形成 d_π-p_π 相互作用；

(b) P 原子 d_{xy}和 $d_{x^2-y^2}$与 N 原子的 sp^2 杂化轨道叠加形成在环平面内的 d_π-p_π 相互作用；

(c) P 原子的 d_{z^2}轨道和环外 Cl 原子的 p 轨道叠加形成 d_π—p_π 相互作用。

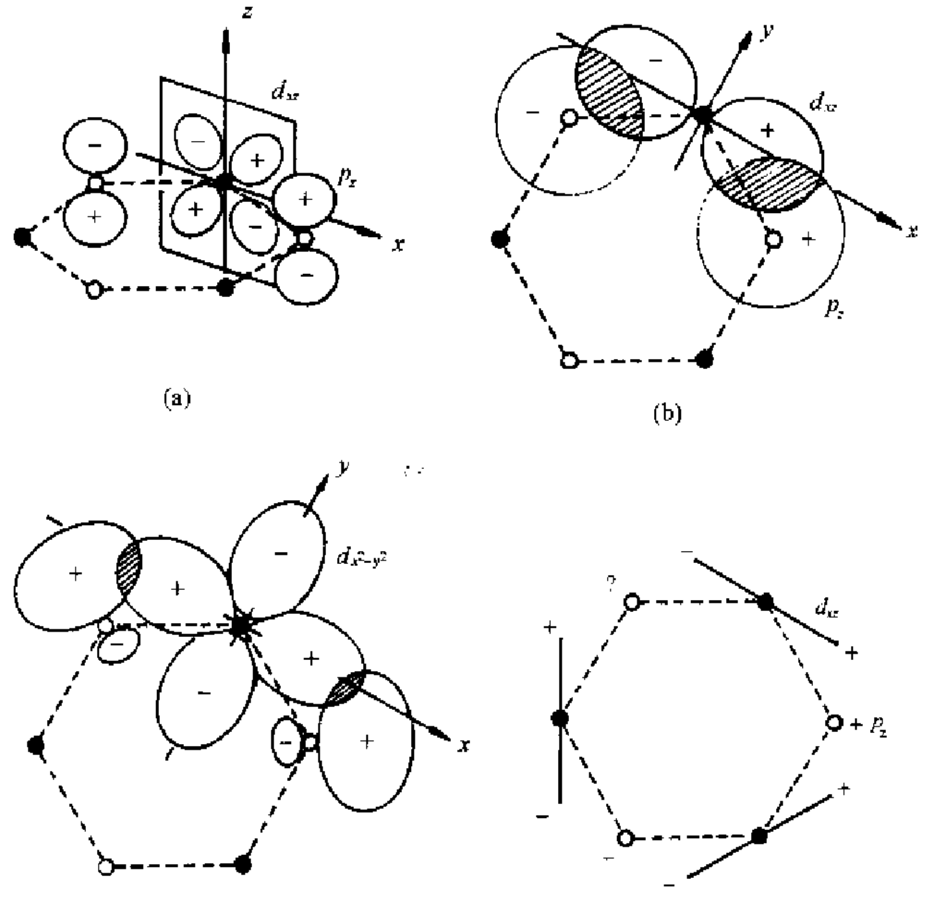
由于 d_π-p_π 相互作用可以通过多种方式形成，在$(PNCl_2)_4$具有折皱的环形分子中也同样可以形成 d_π—p_π 相互作用而增强原子间的化学键，所以这类磷氮烯化合物存在多种构象。

磷氮烯化合物不论是环形或链形，在形式上均含有 4 配位 P 原子和 2 配位 N 原子的不饱和 P═N 基团，它们的结构和性能具有下列通性：

(a) 环形和链形的各种构象都是非常稳定的。

(b) 在环和链中骨架上 P—N 原子间的距离相等，当 P 原子上置换不同的基团，会使其距离略有改变。

(c) P—N 距离短于共价单键值，177pm，通常处在 158±2pm 范围。



(a) (b) (c) (d)

图 14.5.3 $(PNCl_2)_3$ 分子中 $d_\pi-p_\pi$ 键的形成

(黑球代表 P 原子,白球代表 N 原子)

(a) P 原子 d_{xz}轨道和 N 原子 p_z 在空间的排布；(b) P 原子 d_{xz}轨道和 N 原子 p_z 轨道的叠加；(c) P 原子 $d_{x^2-y^2}$轨道和 N 原子的 sp^2 杂化轨道的叠加,(d) P 原子的 d_{xz} 轨道(图中以一线段标上正负号表示)和 N 原子 p_z 轨道(仅标上正负号)叠加时有可能发生"错配"

(d) N—P—N 键角通常处在 120°±2°范围,但是 P—N—P 键角可有较大变化,在不同化合物中可分布在 120°～148°范围。

(e) 骨架中的 N 原子呈弱碱性,可配位到金属原子上或质子化,特别是在 P 原子上有着释放电子的基团存在时更容易出现。

(f) 和许多芳香化合物不同,磷氮烯骨架难于进行电化学的还原。

(g) 不出现像有机 π 共轭体系相联系的光谱效应。

参 考 文 献

[1] Greenwood N N, and Earnshaw A. *Chemistry of the Elements*. 2nd ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1997

[2] King R B (ed). *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. New York: Wiley, 1994: (a) Sisler H H. *Nitrogen: Inorganic Chemistry*. pp 2516～2557; (b) Lancaster J R. *Nitrogen Oxides in Biology*.

pp 2482～2498; (c) Novosad J. *Phosphorus: Inorganic Chemistry.* pp 3144～3180; (d) Neilson R H. *Phosphorus-Nitrogen Compounds.* pp 3180～3199.

[3] Henry Y A, Guissani A, and Ducastel B. *Nitric Oxide Research from Chemistry to Biology: EPR Spectroscopy of Nitrosylated Compounds.* New York: Springer, 1997

[4] Corbridge D E C. *Phosphorus: An Outline of its Chemistry. Biochemistry and Technology.* 5th ed. Amsterdam: Elsevier, 1995

[5] Regitz M, and Scherer O J (eds). *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry.* Stuttgart: Verlag, 1990

[6] Durif A. *Crystal Chemistry of Condensed Phosphates.* New York: Plenum Press, 1995

[7] Dillon K B, Mathey F, and Nixon J F. *Phosphorus: The Carbon Copy.* Chichester: Wiley, 1998

[8] Corbridge D E C. *The Structural Chemistry of Phosphorus.* Amsterdam: Elsevier, 1974

[9] Donohue J. *The Structure of the Elements.* New York: Wiley, 1974

[10] Averbuch-Pouchot M-T, and Durif A: *Topics in Phosphate Chemistry.* Singapore: World Scientific 1996

[11] Haiduc I, and Sowerby D B(eds). *The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles.* Vol 1～2. London: Academic Press, 1987

第十五章　氧和硫的结构化学

15.1　氧气和臭氧

氧是地球表面上最丰富的元素，它既以自由态的单质形式存在，也作为一个组分在无数化合物中存在。氧的常见的同素异构体是氧气(O_2)，它是单质氧的主要存在形式，又称二氧，氧分子或氧。氧的另一个同素异构体是臭氧，O_3。

15.1.1　氧气的结构和性质

氧气或氧分子 O_2，及其有关物种存在于许多化学反应之中。同核双原子物种 O_2 和 O_2^- 的价层分子轨道和电子组态示于图 15.1.1 中。

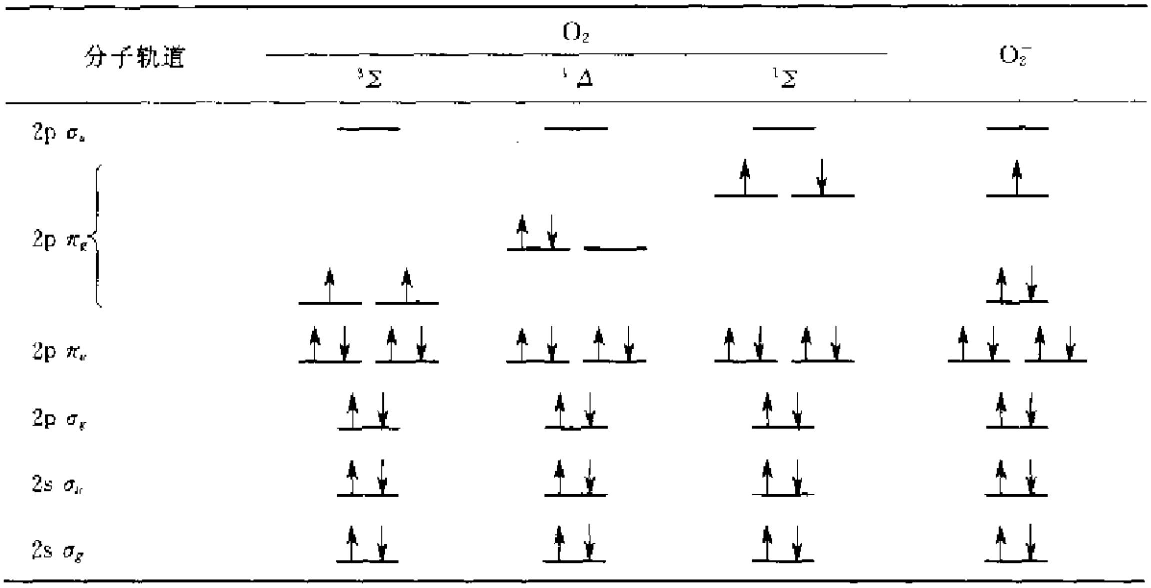


图 15.1.1　O_2 和 O_2^- 的价层分子轨道能级图

基态氧分子最外层的 2 个电子是二重简并地、自旋平行地处在反键 π 轨道上，所以氧分子是具有三重态的顺磁性分子，谱项符号为$^3\Sigma$，形式上为双键。

O_2 分子的第一激发态($^1\Delta$)能级比基态高 94 kJ · mol^{-1}，没有不成对电子，所以是单重态。这个单重态氧气在水中的寿命为 $2\mu s$，是非常活泼的物种。另一单重态$^1\Sigma$ 的能级比基态高 158 kJ · mol^{-1}，它的 2 个 π_g 轨道上的电子是自旋成对的，键长为 122.688pm。O_2 分子的这两个单重态，只有$^1\Delta$ 激发态寿命较长，能参与化学反应，而$^1\Sigma$ 态因很快地失活转变为$^1\Delta$ 态，没有机会参加化学反应。

氧分子简单还原为超氧离子 O_2^- 在热力学上是不利的，因它加一个电子到半充满的反键轨道上。由氧分子和超氧离子还原为过氧离子 O_2^{2-} 则是有利的。在还原态的二氧离子(O_2^- 和

O_2^{2-})中，由于反键轨道上增加了电子占有率，其键级和O—O键的伸缩频率都下降，而O—O键键长增加。表15.1.1列出有关二氧物种的键的性质的有关数据。

表15.1.1 二氧物种的化学键性质

物种	化合物	键级	d(O—O)/pm	键能/kJ·mol^{-1}	ν(O—O)/cm^{-1}
氧酰 O_2^+	$O_2 \cdot AsF_6$	2.5	112.3	625.1	1858
三重态 $O_2(^3\Sigma)$	$O_2(g)$	2	120.752	490.4	1554.7
单重态 $O_2(^1\Delta)$	$O_2(g)$	2	121.563	396.2	1483.5
单重态 $O_2(^1\Sigma)$	$O_2(g)$	2	122.688	—	—
超氧化物 O_2^-	KO_2	1.5	128	—	1145
过氧化物 O_2^{2-}	Na_2O_2	1	149	204.2	842
—O—O—	H_2O_2(cryst.)	1	145.8	213	882

在室温下，氧分子(O_2)是无色的、非极性的顺磁性气体。由于它的非极性性质，O_2在有机溶剂中的溶解度比在水中大。

由于氧分子的基态是三重态$^3\Sigma$，高效的氧化反应应和自旋相同的物种一起进行。基于这个原因，许多有氧分子参加的化学反应是十分缓慢的。例如氧气和氢气的反应，在热力学上是十分有利的，但若不经催化或激发是看不到反应进行的。H_2分子是自旋单重态分子，要使它和O_2进行反应，应将O_2激发到单重态$O_2(^1\Delta)$，去掉自旋的限制条件，反应就快速进行。激发的能量相当于红外光谱的波长1270 nm。单重态氧在溶液中会通过碰撞等因素，将它电子的能量转移到溶剂分子的振动态而失活，它的寿命强烈地依赖于所在的介质。高振动频率的溶剂提供高效率的应力松弛。因水有很强的接近3600 cm^{-1}的O—H振动，$^1\Delta$态O_2分子在水中的寿命最短(2～4μs)。带有C—H基团(约3000 cm^{-1})的溶剂，其效率次之，寿命约为30～100μs。

单重态$O_2(^1\Delta)$有两个主要来源：

(a) 光化学反应来源

单重态氧的最普通来源之一，是将一个激发态的敏化剂(sensitizer，简写为sens)，例如一种染料或天然的颜料的能量转移到氧分子上。敏化剂的作用是吸收辐射的能量，使它自己转变到一个电子的激发态(sens*)，这个状态通常是三重态，然后将能量转移给氧分子，产生单重态氧，并使敏化剂复原，如下所示：

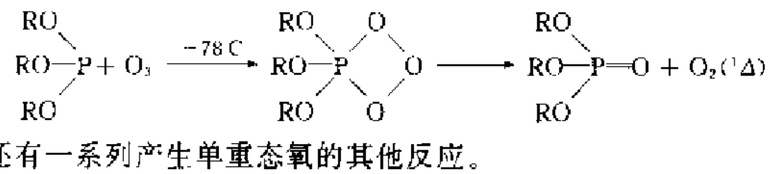
$$\text{sens} \xrightarrow{h\nu} \text{sens}^* \xrightarrow{O_2} \text{sens} + O_2(^1\Delta)$$

(b) 化学来源

最早的化学来源是HOCl和H_2O_2的反应，它能接近定量地产生：

$$H_2O_2 + HOCl \longrightarrow O_2(^1\Delta) + H_2O + HCl$$

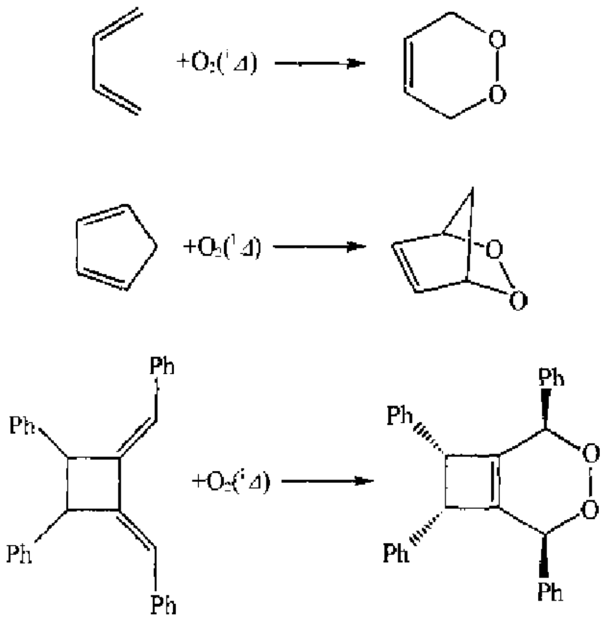
另外一个来源是从臭氧化膦获得，其反应如下：



除上述来源外，还有一系列产生单重态氧的其他反应。

单重态氧，$O_2(^1\Delta)$是一种很有用的合成试剂，它能将O_2按立体构型专一性

(stereospecificity)和部位专一性(regiospecificity)引入到有机基质中。由于单重态氧$O_2(^1\Delta)$有一空的π_g轨道，如同乙烯分子的前线分子轨道，它表现出亲电试剂性质。它能和1,3-二烯发生[4+2]环加成，能和孤立双键烯烃进行[2+2]环加成。下面列出一些实例：



15.1.2 二氧的有关物种和过氧化氢

二氧正离子(oxygenyl)，O_2^+，在气相中以及和无氧化性负离子一起形成的盐中都已得到良好的确定。由O_2移去一个反键π_g轨道电子得到O_2^+，它的键级为2.5，长度缩短为112.3 pm。因为O_2的第一电离能很高，1163 kJ·mol^{-1}，使反应不易进行，所以O_2^+的化学反应性能非常受到限制。

超氧离子，O_2^-，是加一个电子到反键π_g轨道而得，因此它的键级降低为1.5，而增加了它的键长，达128 pm，如表15.1.1所示。

过氧离子，O_2^{2-}，比中性氧分子多两个电子。它们使π_g MO全填满，因此是反磁性离子，键级为1，其单键特征从较长的键长(约149 pm)及过氧键的转动势垒低显示出来。过氧负离子已经在和碱金属与重碱土金属，如钙、锶、钡等形成的盐中发现。这些离子性的过氧化物是强氧化剂，溶于水可形成过氧化氢H_2O_2。图15.1.2示出H_2O_2的分子结构。

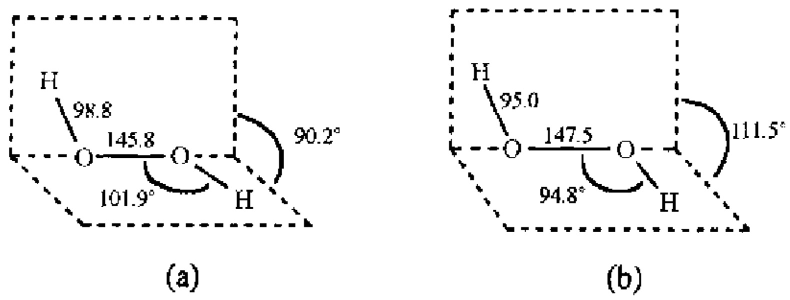


图15.1.2 H_2O_2的分子结构(键长单位为pm)

(a) 在晶体中；(b) 在气相中

表 15.1.2 列出在一些晶体中 H_2O_2 的双面角的数值。当双面角为 180°时，它相当于平面反式构型。从表所列的双面角数值出现在很大的范围，指明转动势垒较低，H_2O_2 分子构型对于周围的环境很敏感。

H_2O_2 有着丰富的、多样化的化学内容，这是由于它下列特性决定的：(a) 它在酸性和碱性溶液中，既可以作为氧化剂又可作为还原剂。(b) 它可和质子酸或碱反应形成 $(H_2OOH)^+$，$(OOH)^-$ 及 O_2^{2-} 的盐。(c) 它能产生过氧化金属络合物和过氧酸负离子。(d) 它能和其他分子通过氢键形成晶态加合物，例如：$Na_2C_2O_4 \cdot H_2O_2$，$NH_4F \cdot H_2O_2$，$H_2O_2 \cdot 2H_2O$ 等等。

表 15.1.2 在一些晶体中 H_2O_2 的双面角

化合物	双面角	化合物	双面角
$H_2O_2(s)$	90.2°	$Li_2C_2O_4 \cdot H_2O_2$	180°
$K_2C_2O_4 \cdot H_2O_2$	101.6°	$Na_2C_2O_4 \cdot H_2O_2$	180°
$Rb_2C_2O_4 \cdot H_2O_2$	103.4°	$NH_4F \cdot H_2O_2$	180°
$H_2O_2 \cdot 2H_2O$	129°	理论值	90°～120°

O_2^{2-} 离子的 O–O 键长已在 $[1,3\text{-}(Me_3N)_2C_6H_4]O_2$ 盐中得到精确测定，其值为 133.5(3) pm。在此盐中，不对称的有机正离子控制住 O_2^{2-} 在结构中经常的出现无序现象，因而得到精确值。

15.1.3 臭氧

臭氧(O_3)是一种带有强烈气味的反磁性气体，其分子呈弯曲形，O—O 键长 127.8 pm、键角 116.8°，[见图 15.1.3(a)]。O_3 分子中的化学键可看作中心 O 原子利用它的 sp^2 杂化轨道与两端 O 原子形成 σ 键，还剩余一个杂化轨道安放孤对电子。而未参与杂化的 p 轨道则形成 π 键，如图 15.1.3(b)所示，每个 O—O 键的键级为 1.5。在 O_3 分子中，由于中心 O 原子和两端 O 原子成键情况不同，电荷分布不同，所以它虽然都是由同一种原子组成，却是一个极性分子。

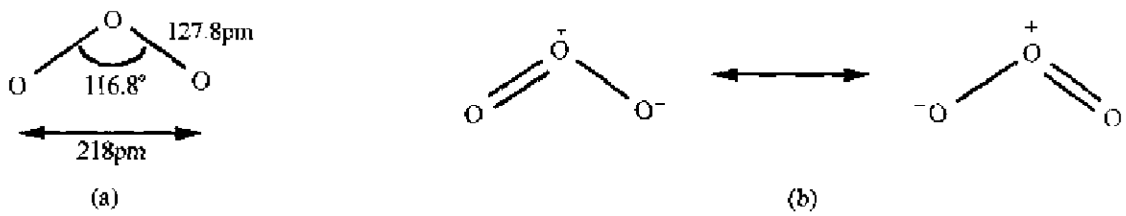


图 15.1.3 臭氧 O_3 的结构：(a) 键长和键角；(b) 价键结构式

深红色的臭氧离子 O_3^- 具弯曲形结构，通过 X 射线结构分析所得数据表明：在碱金属臭氧化物中，随着正离子的增大，O—O 键缩短，O—O—O 键角增大，如下所示：

MO_3	O—O/pm	O—O—O/°
NaO_3	135.3(3)	113.0(2)
KO_3	134.6(2)	113.5(1)
RbO_3	134.3(7)	113.7(5)
CsO_3	133.3(9)	114.6(6)

由于从臭氧分子到 O_3^-，所加的电子进入到反键 π^* 轨道，O_3^- 离子中 O—O 键级降为 1.25，键长增加。KO_3 和臭氧离子化合物都是热力学介稳物种，对水气和二氧化碳均很敏感。

在城区，臭氧是一种主要的大气污染物。臭氧除了对肺组织及对皮肤有损害效应外，还能和轮胎的橡胶作用，使它变脆断裂。但在同温层高空中，臭氧吸收许多从太阳辐射来的短波长紫外光，为地球上的生物提供生命的保护层。

臭氧已证明是一种很有用的试剂，用以氧化有机物。一个实例是将烯烃转化裂解为羰基产物，见图 15.1.4。当 O_3 和烯烃作用，第一步产品是分子臭氧化物(molozonide)，它进一步发生一个 O—O 键和 C—C 键断裂，给出一个醛或一个酮及一个羰基氧化物。羰基氧化物分解得到产品，但在适当条件下，醛或酮可重新和羰基氧化物结合，得到一个臭氧化物(ozonide)。在有 H_2O 存在时，臭氧化物分解，给出两个羰基化合物和过氧化氢。

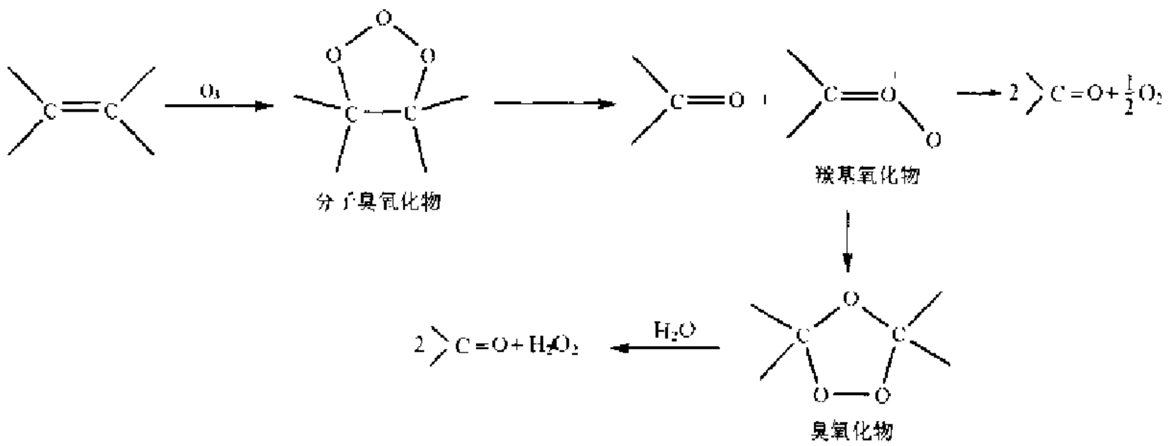


图 15.1.4 臭氧和烯烃反应机理

15.2 氧和二氧的金属配位化合物

15.2.1 氧在金属配位化合物中的配位型式

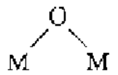
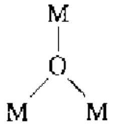
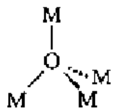
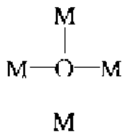
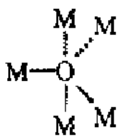
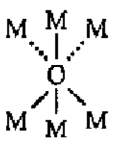
描述无机晶体的结构，通常是将负离子进行密堆积，把正离子填入空隙之中，从而了解化合物中金属原子的配位。本小节则讨论在分子中和晶体中 O 原子与周围金属原子 M 的结合型式，将 O 原子作为中心原子来分析。

氧的金属配位方式较多，表 15.2.1 列出若干配位型式和实例。

15.2.2 二氧金属配位化合物的配位型式

二氧金属配位化合物是指二氧物种作为一个配位体和金属离子形成的配位化合物。通常可按照二氧物种和金属原子的结合型式对配位化合物进行分类。对于无桥连的 O_2 配位体有 η^1-超氧和 η^2-过氧配合物，桥连的 O_2 配位体有 $\eta^1:\eta^1$，$\eta^1:\eta^2$ 和 $\eta^2:\eta^2$ 构型。图 15.2.1 示出二氧金属配合物的配位型式。

表 15.2.1 氧的金属配位方式

配位型式	实例和说明
M═O	$[VO]^{2+}$，V═O 键长 155～168 pm，具有部分三重键性质
M—O—M	直线形，ReO_3 晶体中 Re—O—Re 形成立方体的边
	弯曲形，$Cr_2O_7^{2-}$ 离子中，Cr—O 177 pm，CrOCr 123°
O═M—O—M═O	在 Re 和 Tc 的化合物中存在，M═O 165～170 pm，M—O 190～192 pm，O 呈直线型（π 键强）或弯曲形。
	三角锥形，如$[(Hg_2)_2(\mu_3\text{-}O)(NO_3)NO_3 \cdot HNO_3]$ 平面三角形，如$[Fe_3(\mu_3\text{-}O)(O_2CCMe_3)_6(MeOH)_3]^+$
	四面体形，如 Cu_2O 和 $Be_4(\mu_4\text{-}O)(O_2CMe)_6$
	平面四方形，如$[Fe_8(\mu_4\text{-}O)(\mu_3\text{-}O)_4(OAc)_8(tren)_4]^{6+}$
	三方双锥形，如$[Fe_5(\mu_5\text{-}O)(O_2CMe)_{12}]^+$
	八面体形，如$[Fe_6(\mu_6\text{-}O)(\mu_2\text{-}OMe)_{12}(OMe)_6]^{2-}$

另外一种较常采用的二氧金属配合物的分类是基于O—O键的键长：超氧配合物 Ⅰa 和 Ⅰb，其中O—O距离大致是常数，接近于超氧负离子键长值（约 130 pm）；过氧配合物 Ⅱa和 Ⅱb，其中O—O距离接近于 H_2O_2 及 O_2^{2-} 的键长值（约 148 pm）。a 和 b 则区分配合物中的二氧物种是和一个金属原子结合（a 型）或桥连于二个金属原子（b 型）。

基团O—O伸缩振动频率和结构型式密切相关。Ⅰ型配合物显示O—O伸缩振动约在 1125 cm^{-1}，Ⅱ型约在 860 cm^{-1}。这一显著差别使O—O伸缩振动频率可通过 IR 或 Raman 光谱的测定用来区分不同的振动型式。表 15.2.2 列出二氧金属配合物的性质。

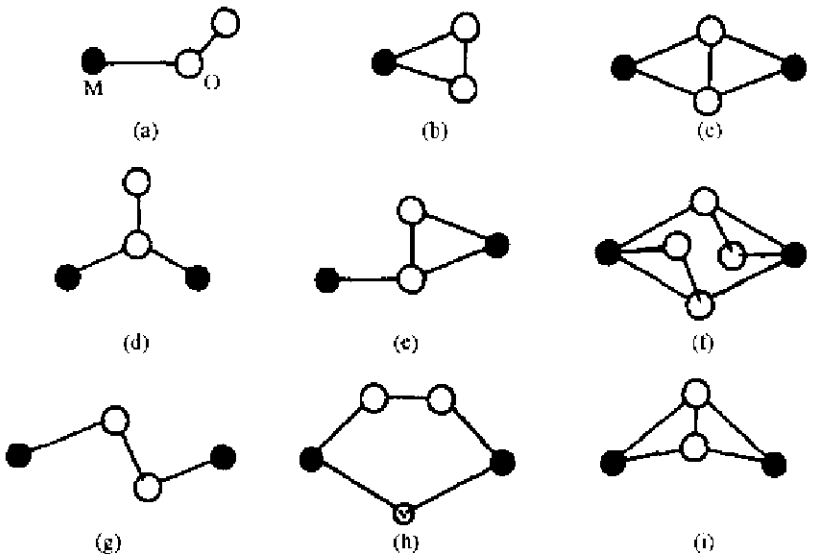


图 15.2.1 二氧金属配合物中 O_2 配位型式

(a) η^1-超氧；(b) η^2-超氧；(c) μ-η^2：η^2 超氧，对称形；
(d) μ-η^1-超氧，对称形；(e) μ-η^1：η^2 过氧；(f) μ-η^1：η^2 过氧，中心对称形；
(g) 反式 μ-η^1：η^1 超氧或过氧；(h) 顺式 μ-η^1：η^1，超氧或过氧；(i) μ-η^2：η^2 过氧，不对称形。

表 15.2.2 二氧金属配合物的性质

配合物	型式	O_2：M 比	结构	d(O—O)/pm 正常范围	ν(O—O)/cm^{-1} 正常范围
超氧化	Ⅰa	1：1	M—O—O（端基弯曲）	125～135	1130～1195
超氧化	Ⅰb	1：2	M—O—O—M	126～136	1075～1122
过氧化	Ⅱa	1：1	M(O—O)（侧基）	130～155	800～923
过氧化	Ⅱb	1：2	M—O—O—M	144～149	790～884

15.2.3 生物的二氧载体

血红蛋白(hemoglobin，Hb)和肌红蛋白(myoglobin，Mb)分别起着输送氧气和储存氧气的作用。这是所有脊椎动物所特有的生物功能。这两种蛋白的活性中心是平面构型的血红素基团[见图 15.2.2]。肌红蛋白由一个球蛋白(球形蛋白质)和一个血红素基团组成。血红蛋白则由 4 个像肌红蛋白的亚基组成，2 个 α 亚基和 2 个 β 亚基。在每一亚基中，球蛋白分子部分地包围着血红素基团，一个氧分子可以结合在血红素中卟啉环的 Fe 原子的一侧，另一侧和邻近的组氨酸结合，这样形成六配位的 Fe 的配合物，如图 15.2.3 所示。

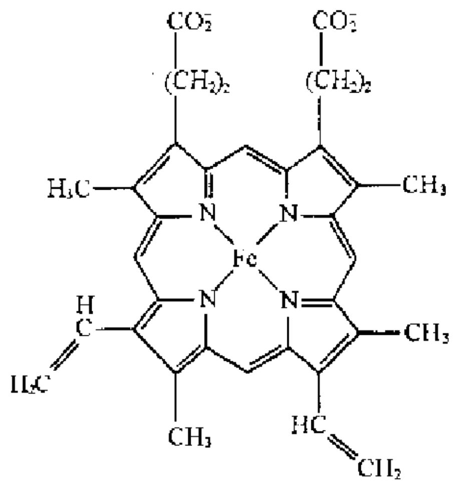


图 15.2.2　血红素基团

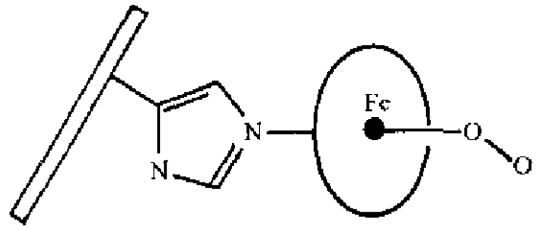


图 15.2.3　氧分子和血红素基团结合

肌红蛋白含一个高自旋态的 Fe^{2+}(d^6 组态)，此离子的半径约为 78 pm，处在一近似的八面体环境中。Fe^{2+} 离子太大，不能进入卟啉环的中心空穴中，而处在离卟啉环 4 个 N 原子形成的平面约 42 pm 的位置上。当一个氧分子和 Fe^{2+} 配位结合，Fe^{2+} 变为低自旋态的 d^6 组态，半径缩小至61 pm，因而能够进入卟啉环的空穴之中。

在血红蛋白中，O_2 结合于 Fe^{2+}，但不将它氧化为 Fe^{3+}，因围绕血红素基团周围的蛋白质单元的存在防止 Fe^{2+} 的氧化。非水环境是可逆地和 O_2 结合所必需的。

O_2 ($^3\Sigma$) 和血红素基团的高自旋的 Fe^{2+} 原子结合形成一个自旋成对反磁性体系，其结果 Fe—O—O 是弯曲的，键角在 115°到 153°间变动。d_{z^2}(Fe) 和 $\pi_g(O_2)$ 轨道间是较强的 σ 相互作用，而 d_{yz}(Fe) 和 $\pi_g(O_2)$ 间是较弱的 π 的相互作用，增强了配位效应使电子成对并减弱 O—O 键。

在肺部，氧气进入血液。吸入的新鲜空气中，O_2 的分压较高，在理想条件下约为 $0.21\times 1.01\times 10^5 Pa = 2.1\times 10^4 Pa$。当吸入的空气和未呼出的气体在肺部混合后，肺中氧气的分压约为 $1.3\times 10^4 Pa$，这时 O_2 和血液中的血红蛋白(Hb)结合形成 $Hb(O_2)_4$，通过血液循环，它被血红细胞携带到各个组织，由 Hb 转移到 Mb，这个过程的反应为：

肺中：　$Hb + 4O_2 \longrightarrow Hb(O_2)_4$

组织中：　$Hb(O_2)_4 + 4Mb \longrightarrow 4Mb(O_2) + Hb$

血红蛋白由 4 个亚基($2\alpha+2\beta$)组成，这 4 个亚基具有互相协作功能。当一个 O_2 和一个血红素基团结合后，Hb 的构象巧妙地改变，使加进的 O_2 分子更容易结合。4 个 Fe 原子每个都带一个 O_2，逐渐增加平衡常数，其结果当 O_2 和 Hb 结合，4 个 Fe 原子即变成和氧结合的状态(*oxy*Hb)。按相似形式，又开始触发使 O_2 脱离，其余的也都松开，全部运载的 O_2 在所需位置上释放出来。在毛细血管中，增加 CO_2 浓度，改变 pH 值有利于这效应的进行。当 CO_2 浓度增加，因生成 HCO_3^- 使 pH 值下降。增加酸性有利于从和氧结合的血红蛋白(*oxy*Hb)释放出 O_2，这称为 Bohr 效应。

血红蛋白载氧是通过血液循环系统进行，从肺到身体的各个组织。在那里，氧可以转移到肌红蛋白，肌红蛋白储存氧气以供应食物的氧化作用。Hb 和 Mb 的这些性质可以用图 15.2.4 中的氧结合曲线表示。在氧气浓度高时，例如在肺中，Hb 和 Mb 对氧的结合力有近乎相等的亲

和力，但在氧气浓度低时，例如在肌肉组织中当肌肉进行活动或活动刚停止时，Hb 对氧结合力很差，可将 O_2 传送给 Mb。Mb 和 Hb 间对 O_2 结合力的差异偏重在低 pH 值区；因此，O_2 从 Hb 到 Mb 有着巨大的推动力，而这在使 O_2 参加反应变为 CO_2 的肌肉组织中是最需要的。

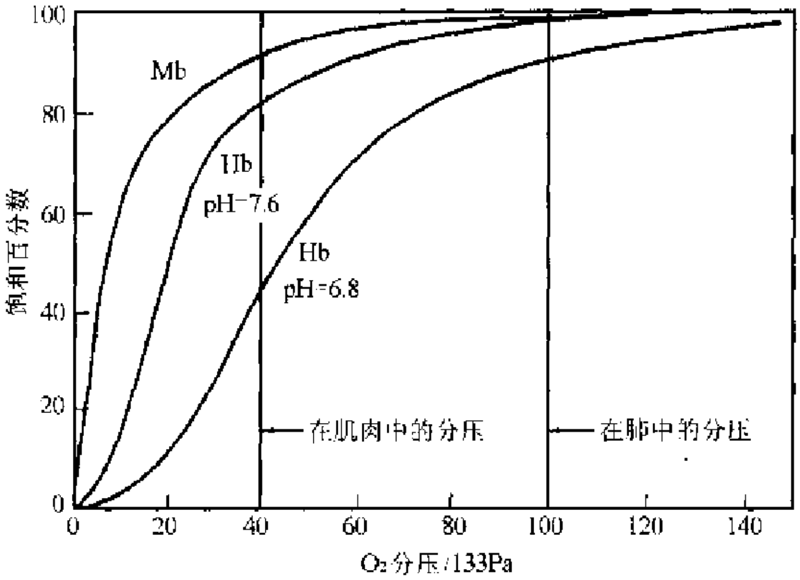


图 15.2.4 Mb 和 Hb 和氧结合曲线(图中示出 Hb 在不同 pH 值时的性能)

15.3 水和冰的结构

水是地球表面上普遍存在的化合物，它组成人体和所消耗食物的 70%。它也是最小的分子之一，具有最高的氢键势能。对化学而言，水是最重要的物种，因为大量的化学反应可在水存在的条件下进行。

15.3.1 气相水的结构

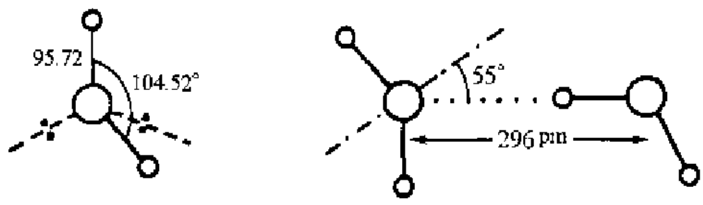
H_2O 分子具有弯曲形结构，O—H 键长 95.72 pm，HOH 键角 104.52°，O—H 键和孤对电子形成四面体构型，如图 15.3.1(a)所示。水可作质子给体形成 O—H···Y 氢键，也可作质子受体形成 O···H—Y 氢键(Y 是一个电负性高的原子)。

在气相中，H_2O 和 HF，HCl，HBr，HCN，HC≡CH 和 NH_3 等的加合物已用微波谱研究过，并为下一问题提供答案：谁是质子给体？谁是质子受体？已知在下列化合物水是质子受体而不是给体，所以加合物的结构应写成：

$$H_2O\cdots H—F,\ H_2O\cdots H—Cl,\ H_2O\cdots H—CN$$

只有 NH_3 和水的加合物水是质子给体：$H_3N\cdots H—OH$。

水通过氢键形成气态的二聚体，其结构已用微波谱测定，示于图 15.3.1(b)中。该二聚体系结合能的实验值为 22.6 kJ · mol^{-1}。



(a)　　　　(b)

图 15.3.1 (a) 气态 H_2O 分子结构；(b) 水的二聚体结构(键长单位 pm)

15.3.2 冰的结构

已知冰有 11 种晶型，它们的结构情况列于表 15.3.1 中。

表 15.3.1 各种晶型的冰的晶体结构数据①

晶型	空间群	晶胞参数 /pm	晶胞中分子数	氢原子位置	密度 $/g \cdot cm^{-3}$	小于 0.3 nm 最近配位数	氢键键长/pm	最短的非键距离/pm
I_h (273K)	$P6_3/mmc$ (No. 194)	$a=451.35(14)$ $c=735.21(12)$	4	无序	0.92	4	275.2～276.5	450
XI (5K)	$Cmc2_1$ (No. 36)	$a=450.19(5)$ $b=779.78(8)$ $c=732.80(2)$	12	有序	0.93	4	273.7	450
I_c (143K)	$Fd3m$ (No. 227)	$a=635.0(8)$	8	无序	0.93	4	275.0	450
II	$R\bar{3}$ (No. 148)	$a=779(1)$ $\alpha=113.1(2)°$	12	有序	1.18	4	275～284	324
III	$P4_12_12$ (No. 92)	$a=673(1)$ $c=683(1)$	12	无序	1.16	4	276～280	343
IV	$R\bar{3}c$ (No. 167)	$a=760(1)$ $\alpha=70.1(2)°$	16	无序	1.27	4	279～292	314
V	$A2/a$ (No. 15)	$a=922(2)$ $b=754(1)$ $c=1035(2)$ $\beta=109.2(2)°$	28	无序	1.23	4	276～287	328
VI	$P4_2/nmc$ (No. 137)	$a=627$ $c=579$	10	无序	1.31	4	280～282	351
VII	$Pn3m$ (No. 224)	$a=343$	2	无序	1.49	8	295	295
VIII	$I4_1/amd$ (No. 141)	$a=467.79(5)$ $c=680.29(10)$	8	有序	1.49	6	280～296	280
IX	$P4_12_12$ (No. 92)	$a=673(1)$ $c=683(1)$	12	有序	1.16	4	276～280	351

① 除已注明温度外，未注明的晶胞参数和键长等数据均还原为 1.01×10^5 Pa，110K。

通常的冰-I_h和立方冰-I_c是在常压下形成，后者在低于－120℃时稳定。在冰-I_h和冰-I_c中，氢键体系的模式非常相似，只是氧原子的排列有所不同。在冰-I_c中，氧原子的排列如同立方金刚石中的碳原子，而冰-I_h中则相当于六方金刚石中的碳原子。图 15.3.2 示出冰-I_h的结

构。

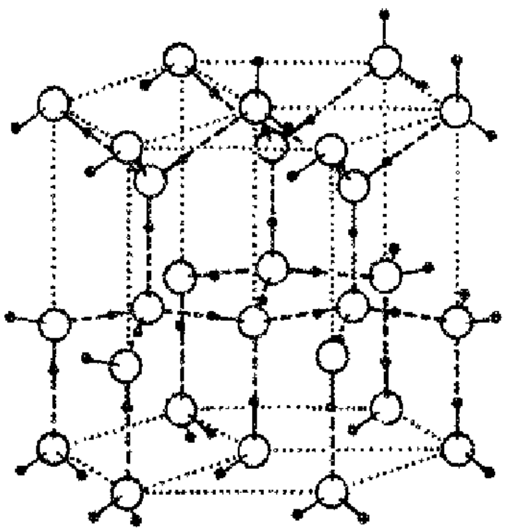


图 15.3.2　冰-$\mathrm{I_h}$的结构

（图中大球代表 O 原子，小黑球代表 H 原子，每个氢键都存在 O—H…O 和 O…H—O 两种几率相等的 H 原子分布方式，图中任意地选了一种。但每个 O 原子严格地只和 2 个 H 原子以共价键相连。图中的点线划出六方晶胞，有 3 个晶胞并在一起，更好地显示出它的对称性）

在冰-$\mathrm{I_h}$和冰-$\mathrm{I_c}$两者的氢键体系中都包含有类似环己烷那样折皱的六元环，其中部分为椅式构象，部分为船式构象。只有一个重要的差别是在冰-$\mathrm{I_c}$中 4 个氢键按对称性联系是等同的，而在冰-$\mathrm{I_h}$中，处在六重轴方向上的氢键不同于其他 3 个。

不同温度下对 H_2O 和 D_2O 的冰-$\mathrm{I_h}$的中子衍射分析表明：如同氢原子的无序分布一样，O 原子的分布也是无序的，在冰-$\mathrm{I_h}$中，O 原子不是正好坐在六重轴上，而是偏离六重轴大约 6 pm。用 X 射线衍射法测定的结果只反映出它的平均位置。

在高压下的冰，其氢键的结合型式随着压力的增加逐步地变得更为复杂，直至很高的压力下形成冰-Ⅶ和冰-Ⅷ。冰-Ⅱ包含有近似于平面六元环的氢键排列成柱体。O…O…O 角度由四面体发生很大变形，并出现一些非键的 O…O，距离为 324 pm。

冰-Ⅲ主要由氢键结合的五元环和一些七元环所组成，而没有六元环。

冰-Ⅸ具有和冰-Ⅲ相同的结构，但氢原子的位置在冰-Ⅸ中是有序化的，而冰-Ⅲ中是无序的。冰-Ⅲ到冰-Ⅸ的转变发生在 208K 到 165K 之间。

冰-Ⅳ是介稳的相，其 O…O…O 角度更大地变形，处于 88°到 128°之间。大量的非氢键的 O…O 接触距离处在 314 到 329 pm 之间，有些氧原子处在六元环的中心。冰-Ⅴ含有四元环、五元环和六元环，它和一些水合包合物中作主体的水的骨架相类似。

冰-Ⅵ是第一个具有两套相互独立贯穿的氢键体系骨架（即互相没有氢键连接，而又互相作为近邻的两套）。在这两套骨架之间氧原子的非键距离为 340 pm，比实际的氢键结合的 O…O距离要短。

冰Ⅶ和Ⅷ有着更规则的两套互相穿透的由氢键形成的骨架，每套骨架都具有冰-$\mathrm{I_c}$结构，只是其配位从四面体略有变形。冰-Ⅶ中，每个氧有 8 个最近邻，其中 4 个以氢键结合，O…O距离为 295 pm，另外 4 个没有氢键结合，距离相同，表明范德华接触的 O…O 距离比氢键的

O—H···O 距离更容易压短。冰在高压下结构上的变化首先是使 O 原子周围的配位偏离四面体，产生复杂的氢键体系，直至形成两套独立的互相贯穿渗透的氢键骨架，这时各套内部 O 原子的配位和氢键体系变得较为简单。冰-Ⅷ的结构和冰-Ⅶ相似，但氢键是有序化的，因而其晶体结构的对称性从立方晶系降为四方晶系。

在非常高的压力(约 44 GPa)下，可得到冰-X，在它的晶体结构中 H 原子处在氢键的两个 O 原子的中心点上，形成对称氢键，这一结果已经由红外光谱予以证实。

除冰以外，各种气体水合物晶体中，水分子具有冰中 4 配位的结构，即由水分子组成主体骨架，客体分子处于骨架的空穴之中。

15.3.3 液态水的结构模型

人们天天喝水、用水，和水的关系极为密切。人们曾千方百计测定水的性质，希望从中得到有关它的结构信息，提出结构模型。但是在液态水中，分子不停地进行热运动，分子间的相对位置不断改变。水不可能像晶体那样有着单一的、确定的结构。

由于水中分子之间仍保留有大量的氢键将水分子联系在一起，分子间除了无规则地分布以及冰结构碎片等的形式以外，一般认为还会含有大量呈动态平衡的、不完整的多面体的连接方式。多面体的形式有五角十二面体，还有由五元环和六元环等组成的其他各种不完整的多面体。图 15.3.3(a)示出由水分子通过氢键排列成的五角十二面体(5^{12})，图(b)和(c)分别示出十四面体($5^{12}6^2$)和十五面体($5^{12}6^3$)。

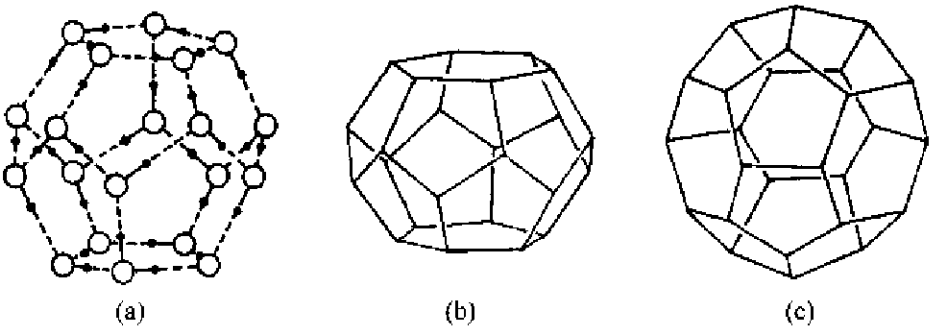


图 15.3.3 多面体的结构

(a) 五角十二面体；(b) 十四面体；(c) 十五面体

冰熔化为水的过程是断裂部分氢键(约 15%)，形成冰"碎片"，部分环化成不完整的五角十二面体形式为代表的多面体的过程。图 15.3.4 示意出这种冰的熔化的理想过程。

液态水的这种多面体体系的结构模型和水的性质相符合：

(a) 五角十二面体的几何条件适合于氢键配置。五元环键角为 108°，适合于 H_2O 分子的键角 104.5°及四面体电荷分布的特点(见图 15.3.1)。

(b) 冰和水的密度。由图 15.3.4 可见，由冰"碎片"环化成五角十二面体结构，原子堆积较密，体积缩小，密度增加。当温度上升这种转变增加，密度加大；另一方面，温度上升，热运动加剧，使密度减小，两种影响密度大小的相反因素，导致水在 4℃时密度最大。

(c) 液态水的 X 射线衍射数据。由 X 射线衍射数据可以推得 $g(r)\sim r$ 图，$g(r)$表示原子对相关函数，对冰和液态水而言，主要表示 O 原子周围距离为 r 处出现 O 原子的数量。图15.3.5

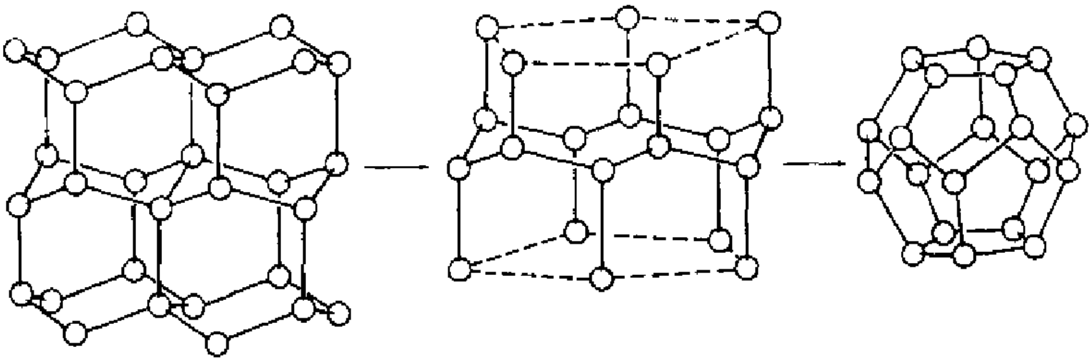


图 15.3.4 冰的熔化过程中形成多面体的示意图

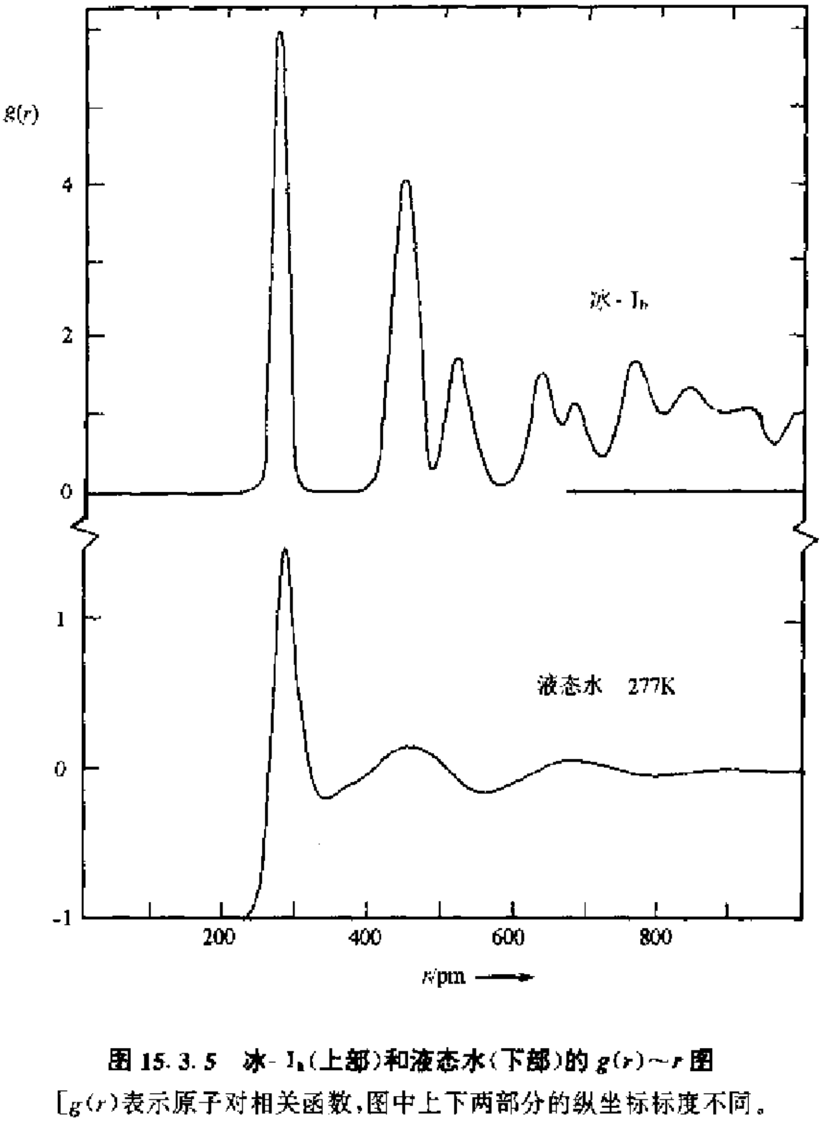


图 15.3.5 冰-I_h(上部)和液态水(下部)的 $g(r)\sim r$ 图

[$g(r)$表示原子对相关函数,图中上下两部分的纵坐标标度不同。

(数据摘引自 Narten A H, Venkatesh C A, and Rice S A. *J Chem Phys*. **64**, 1106 (1976))]

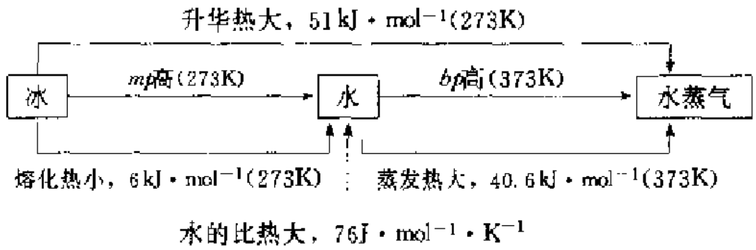
示出液态水和冰的 $g(r)\sim r$ 图。由图可见,在 277 K 时,液态水在 280 pm 处出现最强峰,即相

邻的水分子平均数目在这距离处最多，450 pm 左右出现次强宽峰，在 640～780 pm 间有连续的低峰，而在 280～450 pm 和 450～640 pm 之间没有峰出现。审视五角十二面体的几何结构可知，在图 15.3.3(a)中，O 原子间的距离分别是边长的 $1, \tau, \sqrt{2}\tau, \tau^2, \sqrt{3}\tau$ 倍，$\tau = 1.618$。O—H…O的键长为 280 pm，则应在 280，450，640，730，780 pm 等处出现峰值。所以这一多面体模型正好解释由液态水的 X 射线衍射推得的数据。

图 15.3.5 上半部示出冰-I_h的 $g(r)\sim r$ 图，下半部为液态水的图。冰-I_h和液态水的主要差别在于冰-I_h在 $r\approx 520$ pm 左右有明显的强峰，而液态水中没有。在低温下(77 K)无定形冰的 X 射线衍射数据和液态水非常接近。

(d) 热学性质

冰、水和水蒸气(或称汽)三者间热学性质的关系如下：



在冰中，水分子间通过氢键结合在一起。冰变为水蒸气，要破坏全部氢键，所以升华热很大。冰变为水，熔化热很小；水变为汽，蒸发热很大。这些都说明水中分子之间仍存在大量的氢键。水的红外光谱和比热等性质也都证明了这个结论。它们都符合液态水的分子间通过氢键结合成多面体结构模型。

(e) 气体水合物的结构

许多气体能和水共同结晶成气体水合物晶体，这些晶体的结构是由五角十二面体及其他包含六元环的多面体组成。例如，通甲烷气到水中，在低于 5 C时，水和甲烷共同结晶出水合物晶体，晶体的立方晶胞参数 $a = 1.19$ nm，晶胞组成为 $8CH_4\cdot 46H_2O$。晶胞中 46 个 H_2O 分子组成 2 个五角十二面体和 6 个十四面体($5^{12}6^2$)，每个多面体中都包含 1 个 CH_4 分子，所以它的化学式为 $8CH_4\cdot 46H_2O$。若将填入多面体中的 CH_4 分子换成 H_2O 分子，由于 H_2O 分子比CH_4分子质量大些，体积小些，这种假想的晶体密度接近$1.0 g\cdot cm^{-3}$，和水的密度一致。

水能和稀有气体(Xe，Rn)及数以百计的小分子，如 Cl_2，O_2，C_2H_2，C_2H_4，CH_3Cl，CS_2，…等形成多种形式的水合物。这和液态水中本身就存在着不完整的多面体的有利的几何条件有关。

15.3.4 水合氢离子 H_3O^+和 $H_5O_2^+$

H_3O^+离子又称为质子水合物、鉾离子(oxonium 离子)、鉾鎓离子或水合氢离子(hydronium 离子)。各种实验的研究已确定角锥形 H_3O^+离子是一个稳定的实体。O—H 键有着和冰中一样的长度，锥角处在 110°到 115°之间。图 15.3.6(a)示出 H_3O^+的结构。

$H_5O_2^+$ 离子是一个已得到很好证明的化学实体，並在 20 多种晶体结构中找到。一些有关数据列于表 15.3.2 中。这些化合物的最普遍的特点是有一非常短的O—H…O 氢键(240～245 pm)将 2 个 H_2O 分子连接成一个整体。图 15.3.6(b)示出在水合盐酸晶体 $H_5O_2^+\cdot Cl^-$中 $H_5O_2^+$ 离子的结构。

表 15.3.2 含有 $H_5O_2^+$ 离子的一些化合物

化合物	衍射方法	d(O…O)/pm	氢键的几何结构
$(H_5O_2)Cl \cdot H_2O$	X 射线	243.4	—
$(H_5O_2)ClO_4$	X 射线	242.4	—
$(H_5O_2)Br$	中子	240	$\mathrm{O \overset{117}{—} H \overset{122}{—} O}$ 174.7°
$(H_5O_2)_2SO_4 \cdot 2H_2O$	X 射线	243	—
$(H_5O_2)[\textit{trans}\text{-}Co(en)_2Cl_2]_2$	中子	243.1	中心对称
$(H_5O_2)[C_6H_2(NO_2)_3SO_3] \cdot 2H_2O$	中子	243.6	$\mathrm{O \overset{112.8}{—} H \overset{131.0}{—} O}$ 175°
$(H_5O_2)[C_6H_4(COOH)SO_3] \cdot H_2O$	X 射线,中子	241.4	$\mathrm{O \overset{120.1}{—} H \overset{121.9}{—} O}$
$(H_5O_2)[PW_{12}O_{40}]$	X 射线	241.4	中心对称
$(H_5O_2)[Mn(H_2O)_2(SO_4)_2]$	X 射线	242.6	中心对称



(a) (b)

图 15.3.6 (a)H_3O^+和(b)$H_5O_2^+$ 的结构

除 H_3O^+ 和 $H_5O_2^+$ 外,还提出过许多其他水合氢离子,例如 $H_7O_3^+$,$H_9O_4^+$,$H_{13}O_6^+$ 和 $H_{14}O_6^{2+}$ 等等。如果取 245 pm 作为在一个水合氢离子内部 O—H…O 键的距离的上限,比 245 pm 长的氢键代表水合氢离子和相邻水分子间的氢键。按此数据,可对已知结构的许多酸的水合物写出它的合理的、明确的结构式,如表 15.3.3 所示。

表 15.3.3 一些酸的水合物的结构式

酸的水合物	经验化学式	结构式
$HNO_3 \cdot 3H_2O$	$(H_7O_3)NO_3$	$(H_3O)NO_3 \cdot 2H_2O$
$HClO_4 \cdot 3H_2O$	$(H_7O_3)ClO_4$	$(H_3O)ClO_4 \cdot 2H_2O$
$HCl \cdot 3H_2O$	$(H_7O_3)Cl$	$(H_5O_2)Cl \cdot H_2O$
$HSbCl_6 \cdot 3H_2O$	$(H_7O_3)SbCl_6$	$(H_5O_2)SbCl_6 \cdot H_2O$
$HCl \cdot 6H_2O$	$(H_9O_4)Cl \cdot 2H_2O$	$(H_3O)Cl \cdot 5H_2O$
$CF_3SO_3H \cdot 4H_2O$	$(H_9O_4)CF_3SO_3$	$(H_3O)(CF_3SO_3) \cdot 3H_2O$
$2[HBr \cdot 4H_2O]$	$(H_9O_4)(H_7O_3)Br_2 \cdot H_2O$	$2[(H_3O)Br \cdot 3H_2O]$
$[(C_9H_{18})_3(NH)_2Cl] \cdot Cl \cdot HCl \cdot 6H_2O$	$[(C_9H_{18})_3(NH)_2Cl] \cdot (H_{13}O_6) \cdot Cl_2$	$[(C_9H_{18})_3(NH)_2Cl] \cdot (H_5O_2) \cdot Cl_2 \cdot 4H_2O$
$HSbCl_6 \cdot 3H_2O$	$(H_{14}O_6)0.5(SbCl_6)$	$(H_5O_2)(SbCl_6) \cdot H_2O$

15.4 硫的同素异构体和多硫原子物种

15.4.1 硫的同素异构体

硫的同素异构体的数目远比其他元素多，结构也较复杂，这是由于硫的成键特性所引起：

(a) 硫原子容易通过共价单键形成链状或环状分子。对比 O_2 和 S_2 的键焓可以明白其原因。O_2 和 S_2 的键焓分别为 498 kJ・mol⁻¹和 431 kJ・mol⁻¹，而 O—O 单键键焓为 142 kJ・mol⁻¹，比 S—S 单键键焓 263 kJ・mol⁻¹小很多。因为 O 原子比 S 原子小，处在相邻两个 O 原子上的孤对电子间的推斥能远大于两个 S 原子间的推斥能。所以单质氧主要以双原子分子 O_2 形式存在，而单质硫则可通过单键形成由多个原子组成的链状或环状分子。

(b) —S—S—链具有柔顺而容易改变构象的性质，可使硫原子相互连接形成弯曲或伸展的长链结构。由多个硫原子组成的长链分子，原子间的距离处在 198～218 pm 范围，S—S—S 键角处在 101°～111°范围，而扭角在 74°～100°间变化。

(c) 利用不同的方法可以制得原子数目不同的 S_n 物种。改变外界条件，同一种分子又可以堆积成不同品种的晶体。

所有室温下存在的硫的同素异构体都是由 S_n 环(n=6～20)和多聚硫链 S_x 所组成(见表 15.4.1)。许多环形的硫的同素异构体的结构已用 X 射线单晶衍射法测定，有 S_6，S_7(两种变体)，S_8(三种变体)，S_{10}，$S_6 \cdot S_{10}$，S_{11}，S_{12}，S_{13}，S_{18}(两种变体)，S_{20}和链形的 S_∞ 等，所得的结构数据列于表 15.4.2。其中部分分子结构示于图 15.4.1。

表 15.4.1 硫的同素异构体的一些性质

同素异构体	颜色	密度/g・cm⁻³	m.p. 或 d.p./℃
S_2(g)	蓝紫色	—	高温时非常稳定
S_3(g)	樱红色	—	高温下稳定
S_6	橙红色	2.209	d>50
S_7	黄色	2.182(−110℃)	d>39
$S_8(\alpha)$	黄色	2.069	112.8
$S_8(\beta)$	黄色	1.94−2.01	119.6
$S_8(\gamma)$	亮黄色	2.19	106.8
S_9	正黄色	—	低于室温下稳定
S_{10}	淡黄绿色	2.103(−110℃)	d>0
S_{11}	—	—	—
S_{12}	淡黄色	2.036	148
S_{14}	黄色	—	113
S_{18}	柠檬黄色	2.090	m 128(d)
S_{20}	淡黄色	2.016	m 124(d)
S_x	黄色	2.01	104(d)

表 15.4.2 在硫的同素异构体中 S_n 分子的结构数据

分子	键长/pm	键角/°	扭角/°
S_2(20K)	188.9	—	—
S_6	206.8	102.6	73.8
γ-S_7	199.8~217.5	101.9~107.4	0.4~108.8
δ-S_7	199.5~218.2	101.5~107.5	0.3~108.0
α-S_8	204.6~205.2	107.3~109.0	98.5
β-S_8	204.7~205.7	105.8~108.3	96.4~101.3
γ-S_8	202.3~206.0	106.8~108.5	97.9~100.1
S_{10}	203.3~207.8	103.3~110.2	75.4~123.7
S_{11}	203.2~211.0	103.3~108.6	69.3~140.5
S_{12}	204.8~205.7	105.4~107.4	86.0~89.4
S_{13}	197.8~211.3	102.8~111.1	29.5~116.3
S_{14}	204.7~206.1	104.0~109.3	72.5~101.7
α-S_{18}	204.4~206.7	103.8~108.3	79.5~89.0
β-S_{18}	205.3~210.3	104.2~109.3	66.5~87.8
S_{20}	202.3~210.4	104.6~107.7	66.3~89.9
螺旋链 S_x	206.6	106.0	85.3

常见的硫的同素异构体是正交 α-S_8。在约 95.3℃，正交 α-S_8 转变为单斜 β-S_8，这时 S_8 分子的堆积情况改变，其取向变成部分无序，使密度从 2.069 g·cm^{-3} 下降到 1.94~2.01 g·cm^{-3}范围。但是 S_8 环的大小在这两个异构体中是十分相似的。单斜 γ-S_8 晶体由环形 S_8 分子组成，其堆积效率很高，导致较高密度 2.19 g·cm^{-3}。在室温下，γ-S_8 会重新缓慢地转变为 α-S_8，但在很快加热的情况下，其熔点为 106.8℃。

S_7 已知有 4 种晶型，其中之一(δ-型)是在 −78℃下从 CS_2 溶液中结晶而得。它的特点是有一个长键 6—7，(见图 15.4.1 S_7 中 S 原子的编号，下同)，键长为 218.1 pm，它可能是由于近乎平面的一组原子 4—6—7—5 在相邻的 S 原子的孤对电子间形成最大的推斥作用，因而减弱了 6—7 键，加强了相邻的 4—6 键和 5—7 键(199.5 pm)。

一个新的硫的同素异构体，环形 S_{14}最近已制得并测定了它的结构。所用方法是将 [(tmeda)ZnS_6]和 S_8Cl_2 反应(tmeda 为四甲基乙烯二胺)，分离出黄色棒状晶体，熔点为 113℃。其结构示于图 15.4.2。在此结构中，围绕环次序的扭角符号为＋＋－－＋＋－－－＋＋－－＋－。其中前 12 个和环形 S_{12}相同。所以环形 S_{14}的结构可理解为打开 S_{12}的环，插入 S_2分子片而得。

固态多聚硫原子形成许多形态，正如由它们的名称所描述：橡胶态硫、塑性硫、片状硫、纤维硫、多聚硫和不溶性硫。纤维状硫由平行的硫原子的螺旋链组成，它轴向的排列形成六方密堆积，链间距离 463 pm，螺旋链的结构同时会有左手和右手螺旋，直径为 95 pm(图 15.4.1 S_∞)，螺旋的重复周期长 1380 pm，由 10 个 S 原子排列成 3 圈。在每个螺旋中原子间的距离为 206.6 pm，S—S—S 键角为 106.0°，S—S—S—S 双面角为 85.3°。

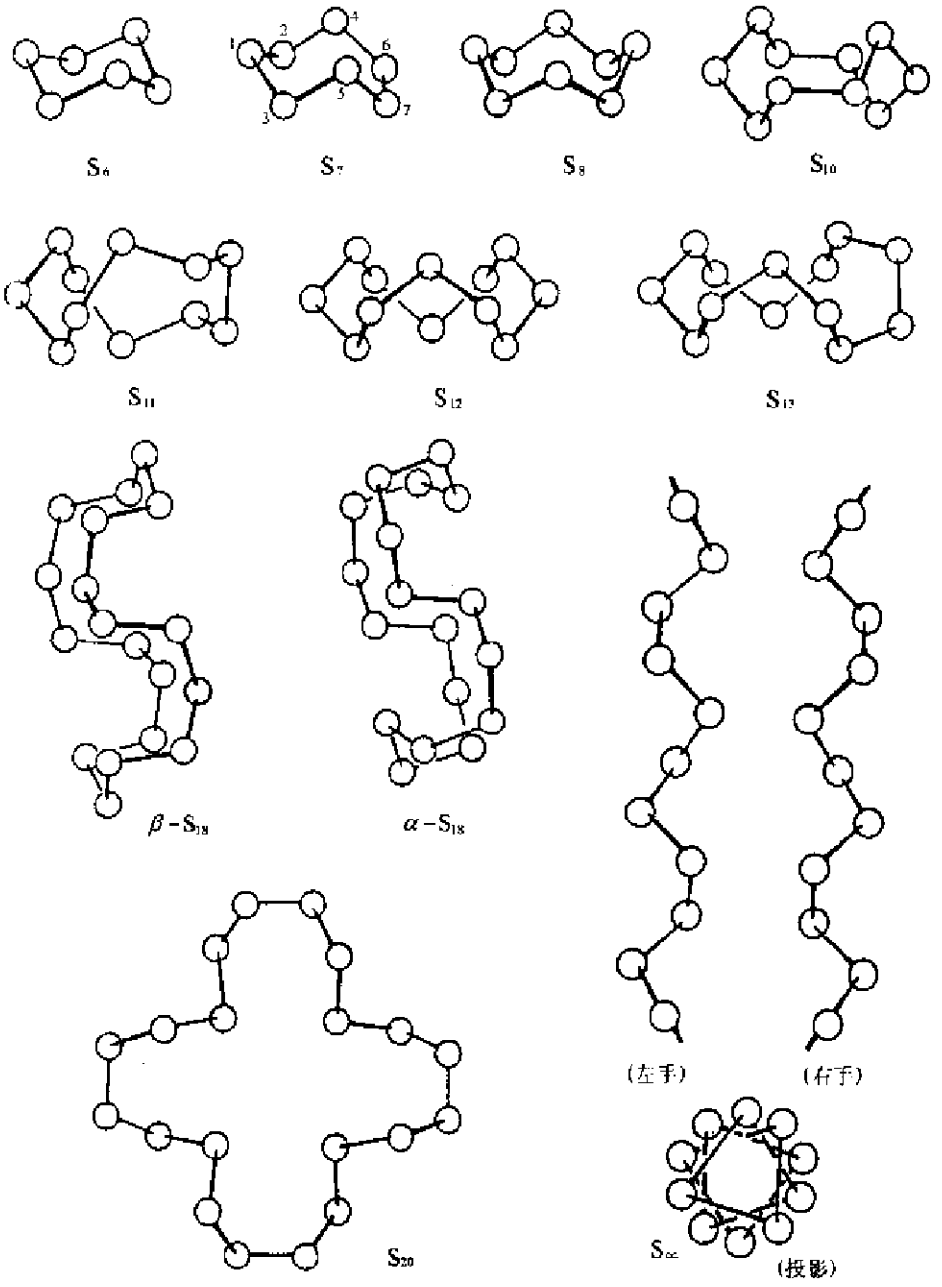


图 15.4.1　S_n 分子的结构

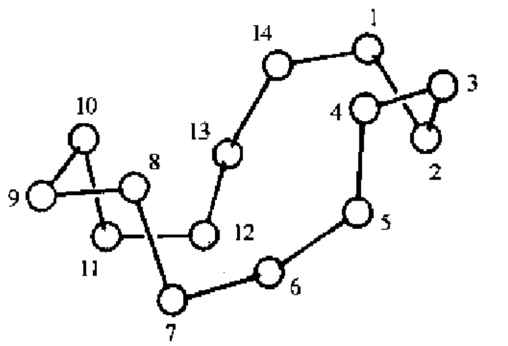


图 15.4.2　环形 S_{14} 的结构

15.4.2 多硫离子

1. 正离子

硫可被不同的氧化剂氧化成多种多硫正离子,S_n^{2+}。现在已由 X 射线衍射所确定的物种有 S_4^{2+},S_8^{2-} 和 S_{19}^{2+},其结构示于图 15.4.3 中。

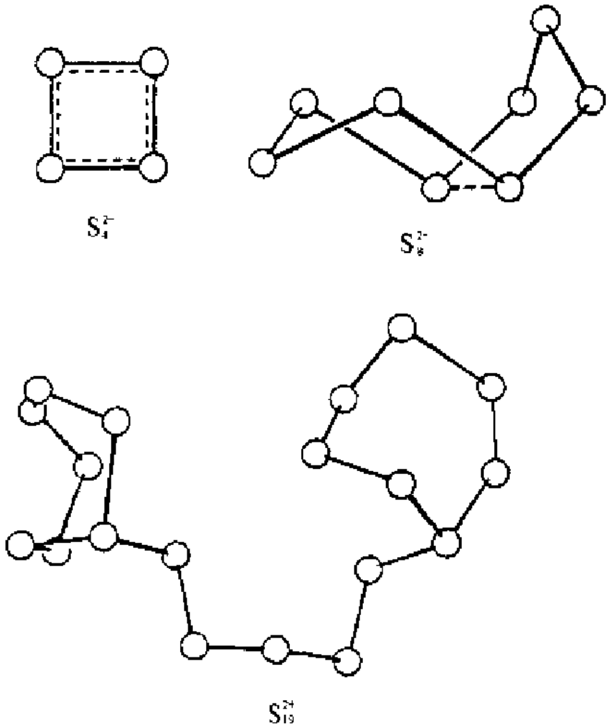


图 15.4.3 多硫正离子的结构

在化合物$(S_4^{2+})(S_7I^+)_4(AsF_6^-)_6$ 中,S_4^{2+} 为一平面四方形环状离子,S—S 键长 198 pm,比 S—S 单键键长 206 pm 显著地缩短。在 S_4^{2-} 中,S—S 键有双键特征。

在$(S_8^{2-})(AsF_6^-)_2$ 晶体中,S_8^{2+} 八元环形成外-内(exo-endo)构象,还有一个跨环的长键,283 pm。这个结构可理解为处于 S_4N_4 笼形分子和 S_8 皇冠状分子之间。S_4N_4 比 S_8^{2+} 少 2 个电子,和还未发现的 S_8^{4+} 是等电子分子。它可想像为从 S_8 移去 2 个电子,一端折叠起来并形成一个跨环键,如果再移去 2 个电子,另一端也折叠起来,并形成另一个跨环键,就是 S_4N_4 的结构,如图 15.4.4 所示。

在$(S_{19}^{2+})(AsF_6^-)_2$ 晶体中,S_{19}^{2+} 离子由两个七元环通过一条五原子链连成。有一个环采取船式构象,另一个环是无序的,按 4∶1 的椅式和船式的构象混合形成。S—S 键长有着很大变化范围,从 187 pm 到 239 pm。S—S—S 键角从 91.9°到 127.6°。

2. 负离子

大多数多硫负离子不是环状结构,而是形成弯曲的链形离子。图 15.4.5 示出一些 S_n^{2-} 的皱折形链的花样。它们的结构数据列于表 15.4.3 中。

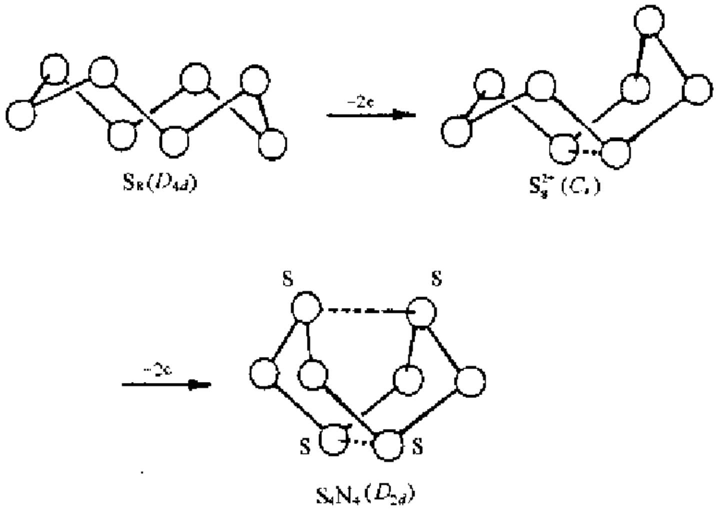


图 15.4.4　S_8、S_8^{2+} 和 S_4N_4 的结构之间的关系

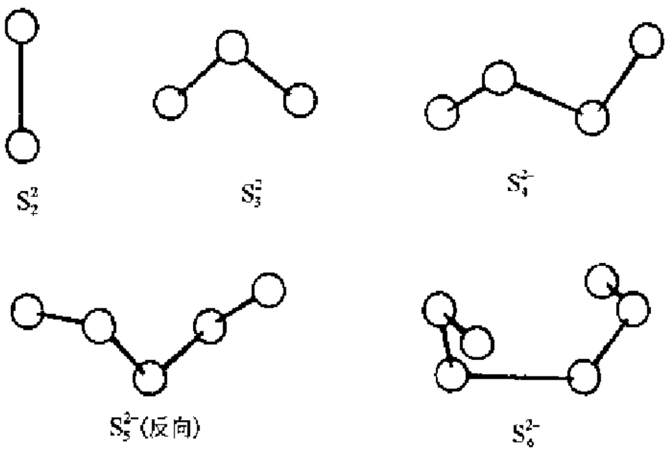


图 15.4.5　S_n^{2-} 的结构

表 15.4.3　S_n^{2-} 的结构数据

S_n^{2-}	化合物	键长/pm	键角(中心)	对称性
S_2^{2-}	黄铁矿	208～215	—	$D_{\infty h}$
S_3^{2-}	BaS_3	207.6	144.9°	C_{2v}
S_4^{2-}	Na_2S_4	206.1～207.4	109.8°	C_2
S_5^{2-}	K_2S_5	203.7～207.4	106.4°	C_2
S_6^{2-}	Cs_2S_6	201～211	108.8°	C_2

15.5　S_n^{2-} 负离子配位体

在金属配位化合物中，硫常以 S^{2-}，S_2^{2-} 或 S_n^{2-} 等负离子形式作配位体。配位形式多样化，现分述如下：

1. 单原子离子 S^{2}

单原子 S^{2-} 离子可作为端接和桥连配位体。S 原子作为电子对的给体通常是划分为 Lewis 软碱类，和 O 原子作为电子对给体划分为 Lewis 硬碱不同。S 原子较大，其电子云容易变形，可合理地推论它和 O 原子的差异。另外，金属原子的 d_π 轨道参加和 S 原子成键也是已得到证明的因素。S^{2-} 作为端接配位体提供一对电子给和它成键的原子。在 μ_2 桥连的型式中，S 原子通常是看作一个 2 电子给体。图 15.5.1(a)～(d)示出四种桥连型式。在 μ_3 三重桥连型式中，S 原子看作 4 电子给体，它是用它的 2 个未成对电子和 1 个孤对电子对。若干 μ_3-S 化合物采用的准立方体结构，在许多重要生物体系中是一个主要的结构单位。例如在固氮酶和 ferredoxins 中，$[(RS)MS]_4$ 单位 (M=Mo,Fe) 交连着多肽链。图 15.5.1(e)～(h)中示出 4 种 μ_3 桥连型式。在 μ_4 桥连型式中，S 原子按其几何形态看作一个 4 或 6 电子给体，图 15.5.1(i)～(j)示出两种 μ_4 桥连型式。还未发现 S 原子和 6 或 8 个金属原子桥连的分子型化合物，但间隙型 S 原子则早已熟知。

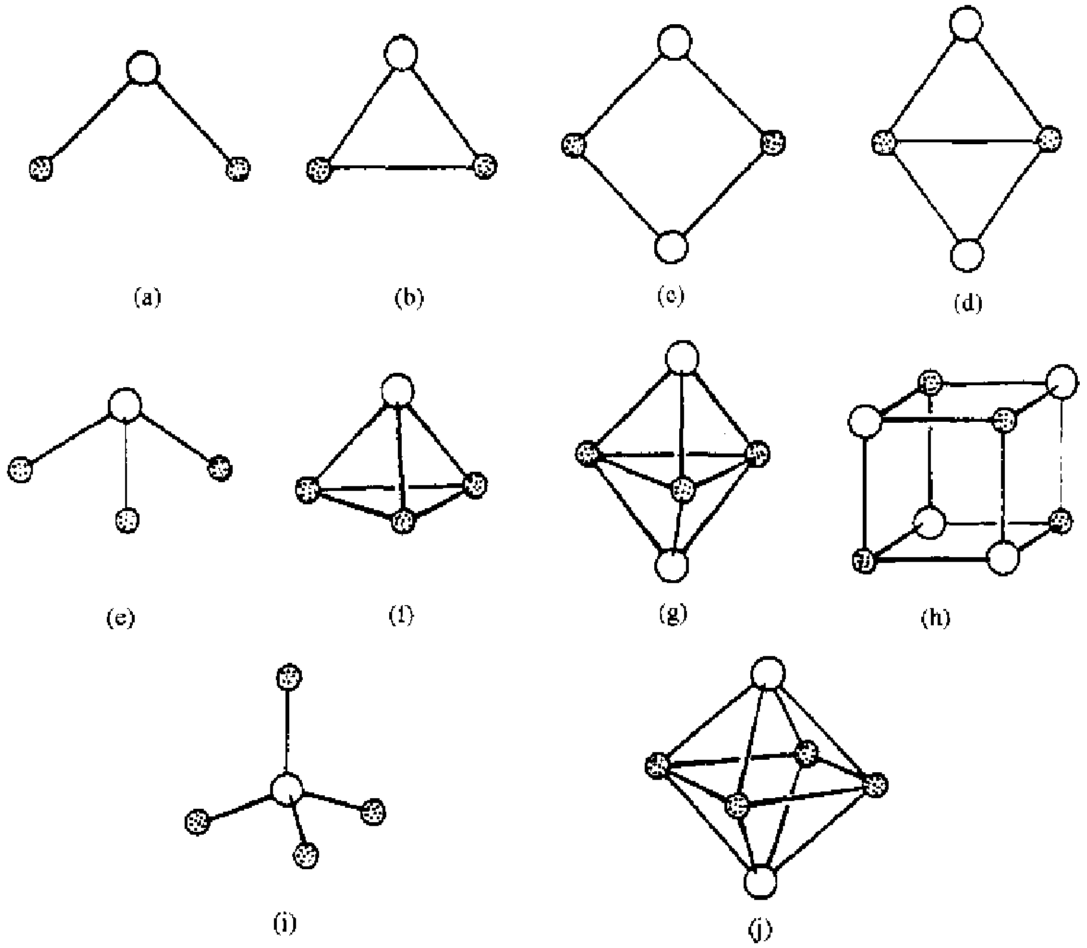


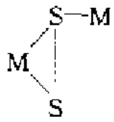
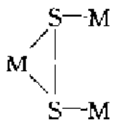
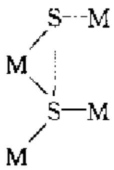
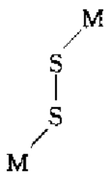
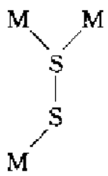
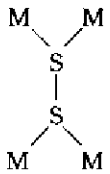
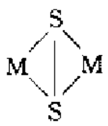
图 15.5.1 S^{2-}(大白球)的配位模式

(a) $(\mu_2\text{-S})[Au(PEt_3)_2]$,(b) $(\mu_2\text{-S})[Pt(PPh_3)_2]_2$, (c) $[(\mu_2\text{-S})_2Mo(S)_2Fe(SPh)_2]^{2-}$, (d) $[(\mu_2\text{-S})_2Fe_2(NO)_4]^{2-}$, (e) $(\mu_3\text{-S})[Au(PPh_3)]_3$, (f) $(\mu_3\text{-S})[Co(CO)_3]_3$, (g) $(\mu_3\text{-S})_2(CoCp)_3$, (h) $(\mu_3\text{-S})_4[Fe(NO)]_4$, (i) $(\mu_4\text{-S})[Zn_4(S_2AsMe_2)_6]$, (j) $(\mu_4\text{-S})_2Co_4(CO)_{10}$.

2. 二硫负离子，S_2^{2-}

在一些典型的化合物中，S_2^{2-} 的配位型式列于表 15.5.1 中。它们的分子结构示于图 15.5.2。

表 15.5.1 二硫配位化合物的型式

型式		实例	d(S—S)/pm	结构在图 15.5.2 中的序号
Ⅰa		$[Mo_2O_2S_2(S_2)_2]^{2-}$	208	(a)
Ⅰb		$[Mo_4(NO)_4(S_2)_5(S)_3]^{4-}$	204.8	—
Ⅰc		$Mn_4(CO)_{15}(S_2)_2$	207	(b)
Ⅰd		$Mo_4(CO)_{15}(S_2)_2$	209	(b)
Ⅱa		$[Ru_2(NH_3)_{10}S_2]^{4+}$	201.4	(c)
Ⅱb		$Co_4Cp_4(\mu_3\text{-}S)_2(\mu_3\text{-}S_2)_2$	201.3	(d)
Ⅱc		$[SCo_3(CO)_7]_2S_2$	204.2	(e)
Ⅲ		$[Mo_2(S_2)_6]^{2-}$	204.3	(f)

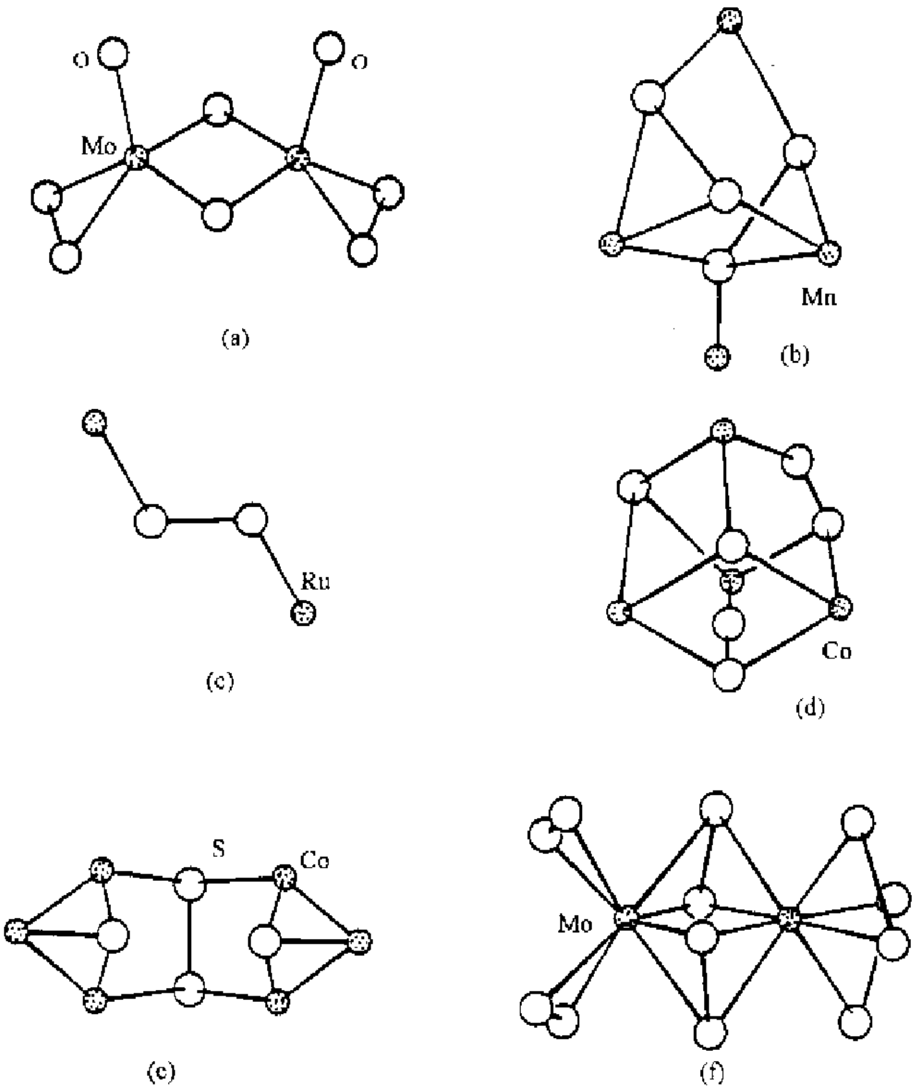


图 15.5.2 S_2^{2-} 配位化合物的结构

(a) $[Mo_2O_2(\mu\text{-}S)_2(S_2)_2]^{2-}$；(b) $Mn_4(CO)_{15}(\mu_3\text{-}S_2)_2$；(c) $[Ru_2(NH_3)_{10}(\mu\text{-}S_2)]^{4+}$；(d) $Co_4Cp_4(\mu_3\text{-}S)_2(\mu_3\text{-}S_2)_2$；(e) $[(\mu\text{-}S)Co_3(CO)_7]_2(\mu_4\text{-}S_2)$；(f) $[Mo_2(\mu\text{-}S_2)_2(S_2)_4]^{2-}$

3. *多硫离子 S_n^{2-}*

S_n^{2-} ($n=3\sim9$)负离子通常具有链型结构。在 S_n^{2-} 中，S—S 平均键长小于 S_2^{2-}，而末端的 S—S 长度从 S_3^{2-} 的 215 pm 下降到 S_7^{2-} 的 199.2 pm，这些事实说明填充在 π^* 反键 MO 上的负电荷是离域在整个链上，但在高聚的 S_n^{2-} 中沿着链的离域作用下降。图 15.5.3 示出一些多硫配位络合物的结构。

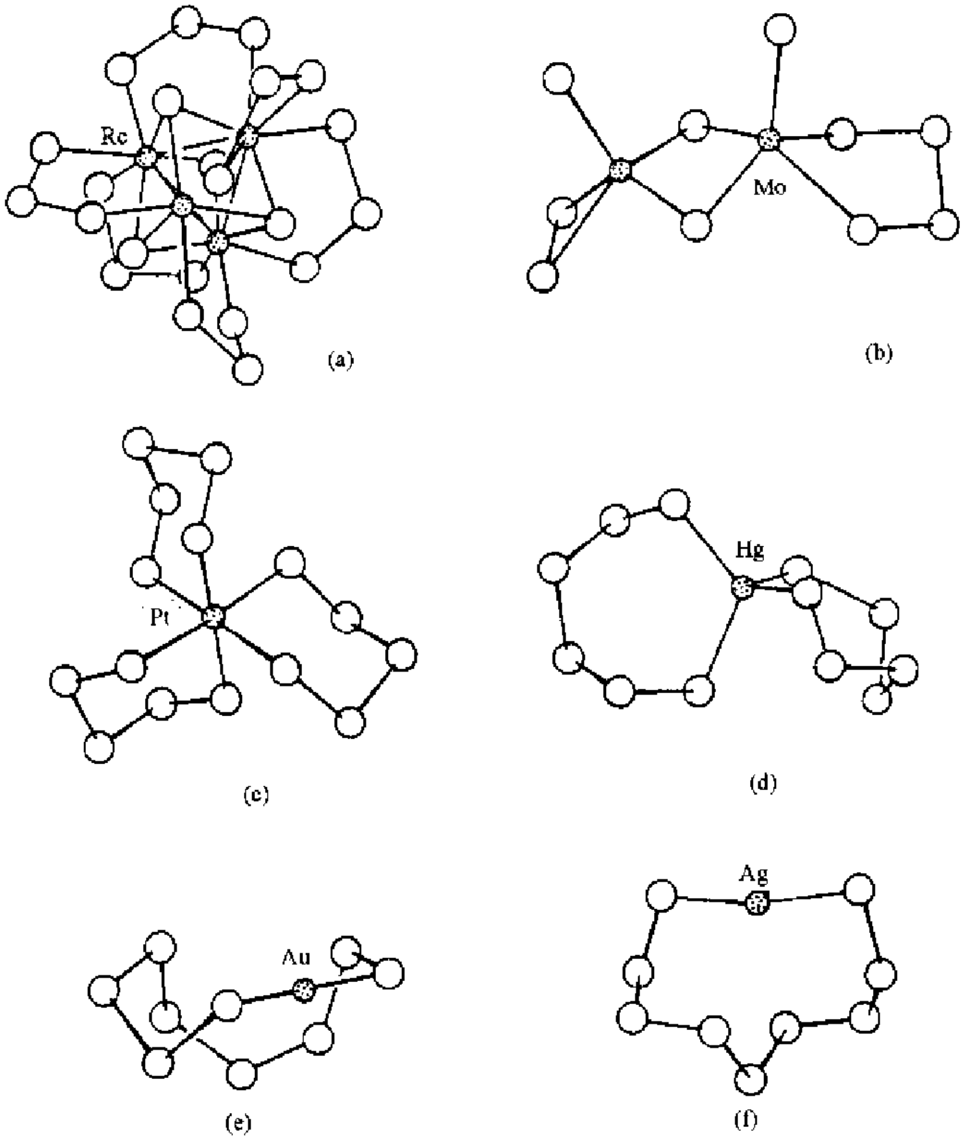


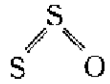
图 15.5.3 一些 S_n^{2-} 配位化合物的结构

(a) $[Re_4(\mu_3\text{-}S)_4(\mu_2\text{-}S_3)_6]^{4-}$; (b) $[Mo_2(S)_2(\mu\text{-}S)_2(\eta^2\text{-}S_2)(\eta^2\text{-}S_4)]^{2-}$;

(c) $[Pt(\eta^2\text{-}S_5)_3]^{2-}$; (c) $[Hg(\eta^2\text{-}S_6)_2]^{2-}$; (c) $[Au(\eta^2\text{-}S_9)]^-$; (f) $[Ag(\eta^2\text{-}S_9)]^-$.

15.6 硫的氧化物和含氧酸

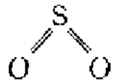
15.6.1 硫的氧化物

已知有十多种硫的氧化物存在:其中除最重要的 SO_2 和 SO_3 外,有 6 种单环多硫一氧化物 $S_nO(5\leqslant n\leqslant 10)$,两种二氧化物 S_6O_2 和 S_7O_2,还有不稳定的非环的 S_2O,S_2O_2,SO 和短暂存在的 SOO 和 SO_4 等。其中 S_2O 分子具有 C_s 点群对称性,结构式可写为: 

,S═S 键长 188.4 pm,S═O 键长 145.6 pm,S—S—O 键角 117.9°。

1. 二氧化硫，SO_2

将硫磺、含硫矿石(如黄铁矿，FeS_2)、含硫有机物及混有硫化物的物质(如煤、石油等)在空气中燃烧，绝大部的硫氧化为 SO_2 而混在燃气中。

SO_2 是弯曲形分子，O—S—O 键角 119°。S—O 键长 143.1 pm，比 S 和 O 的共价单键和共价双键的半径加和值 175 pm 和 154 pm 都要短。在 SO_2 分子中 S—O 键的平均键能为 548 kJ · mol^{-1}，大于不稳定的双原子分子 SO 的键能 524 kJ · mol^{-1}。由键长和键能数据看，SO_2 中 S—O 键的键级至少为 2，化学式应写为：  。和臭氧对比，弯曲形的 O_3 分子中，O—O 键长 127.8 pm，比 O_2 分子中键长 120.7 pm 长；O—O 的平均键能 297 kJ · mol^{-1}，比 O_2 分子的键能 490 kJ · mol^{-1}小，O_3 分子中 O—O 键的键级为 1.5(见图 15.1.3)。SO_2 分子中 S—O 键强度大，和 S 原子的 3*d* 轨道参加成键有关，也是 SO_2 普遍而稳定地存在的内部结构根源。

SO_2 是无色、有毒气体，它不能燃烧，也不能助燃，易溶于水而生成亚硫酸。20 ℃时，100 g 水中可溶 SO_2 3927 cm^3。SO_2 和 H_2SO_3 可经过催化氧化成 SO_3 和 H_2SO_4。

SO_2 是污染空气，造成酸雨的主要污染物之一。由于它的数量很多，要降低大气中 SO_2 的含量主要途径是控制燃煤和油中硫的含量，以及回收利用燃烧矿石产生的 SO_2，使它氧化用以制造硫酸。

SO_2 分子中 S 和 O 原子上都有孤对电子，可以按多种型式和金属原子配位，图 15.6.1 示出 SO_2 作为配体和金属原子配位的一些型式。

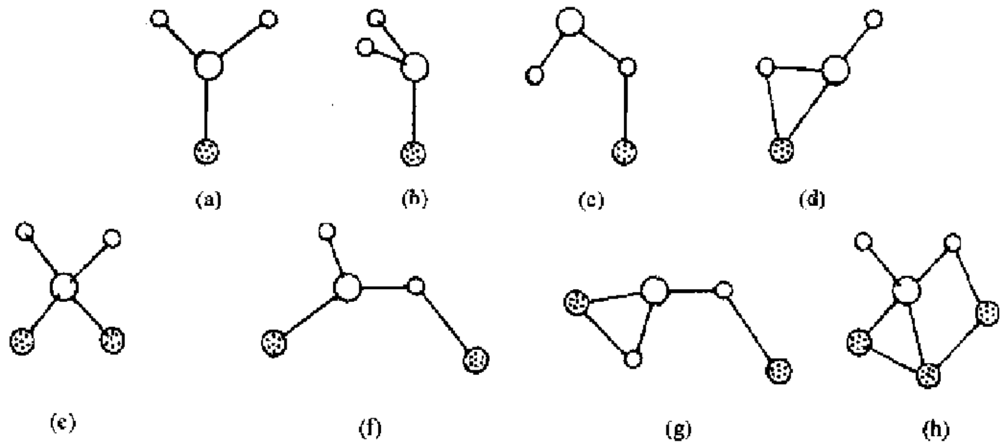


图 15.6.1　SO_2 作配体和金属原子的配位型式

(图中大白球为 S，小白球为 O，黑点球为金属原子)

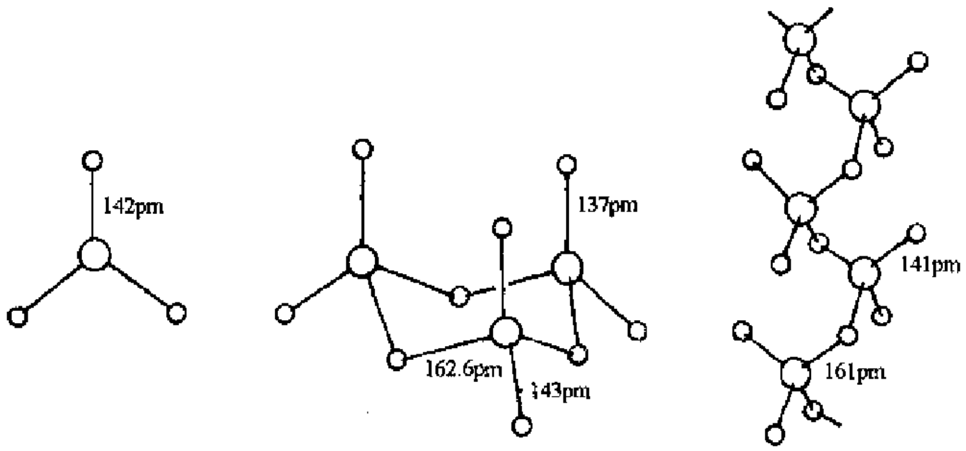
2. 三氧化硫，SO_3

SO_3 是由 SO_2 氧化制硫酸的中间产物，SO_3 生产的规模很大，但一般不单独将它分离出来作为产品。

气态 SO_3 是平面三角形分子，属 D_{3h}点群，S—O 键长 142 pm。SO_3 的环形三聚体称为 γ-SO_3，即 S_3O_9，环中的 S—O 键长 162.6 pm，较端接的 S—O 键键长 143 pm 和 137 pm 长。β-SO_3 是螺旋链状的多聚体，链中 S—O 键键长 161 pm，端接的 S—O 键键长为 141 pm。上述

三种分子的结构示于图 15.6.2 中。此外，α SO_3 是由链形分子再进行交联形成复杂的层状结构。298 K 时，SO_3 的上述四种形态的生成焓 $\Delta H_f^\ominus$ 分别为：

	$SO_3(g)$	α-SO_3	β-SO_3	γ-SO_3
$\Delta H_f^\ominus$/kJ·mol^{-1}	−395.2	−447.4	−449.6	−462.4



(a) (b) (c)

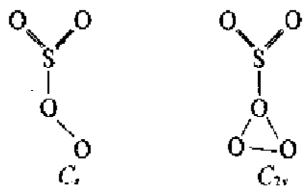
图 15.6.2 SO_3 的结构

(a) $SO_3(g)$；(b) S_3O_9(即 γ-SO_3)；(c) $(SO_3)_x$(即 β-SO_3)

SO_3 和水发生剧烈的放热反应而生成硫酸。SO_3 可和全部水分子化合成无水硫酸。无水硫酸可通过氢键形成粘稠液体，并可按下式自行解离和质子化而导电：

$$2H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3SO_4^+ + HSO_4^-$$

SO_3 和 O_3 的混合物进行光解可得 SO_4，它有两种可能的结构：



C_s C_{2v}

光谱研究和计算表明具有 C_s 点群对称性的结构较有利。

3. *单环多硫氧化物*

在单环 S_nO 化合物中，S_5O 虽未分离出来，但已知道它存在。S_6O 有 α-和 β-两种晶型。α-S_6O为橙黄色晶体，312 K 分解；β-S_6O 呈暗橙色，307 K 分解，分子构型示于图 15.6.3(a)中。S_7O 为橙色晶体，328 K 分解，分子构型示于图 15.6.3(b)中。S_8O 是在 $S_8O \cdot SbCl_5$ 橙黄色加合物晶体中测得，分子构型示于图 15.6.3(c)中。

在单环 S_nO_2 化合物中，S_7O_2 为暗橙色晶体，高于室温时分解，其构型如图 15.6.3(d)所示。$S_{12}O_2$ 是在加合物 $S_{12}O_2 \cdot 2SbCl_5 \cdot 3CS_2$ 晶体中测得其结构，2 个 O 原子分别配位于 Sb 使形成 $SbOCl_5$ 八面体，$S_{12}O_2$ 结构示于图 15.6.3(e)中。

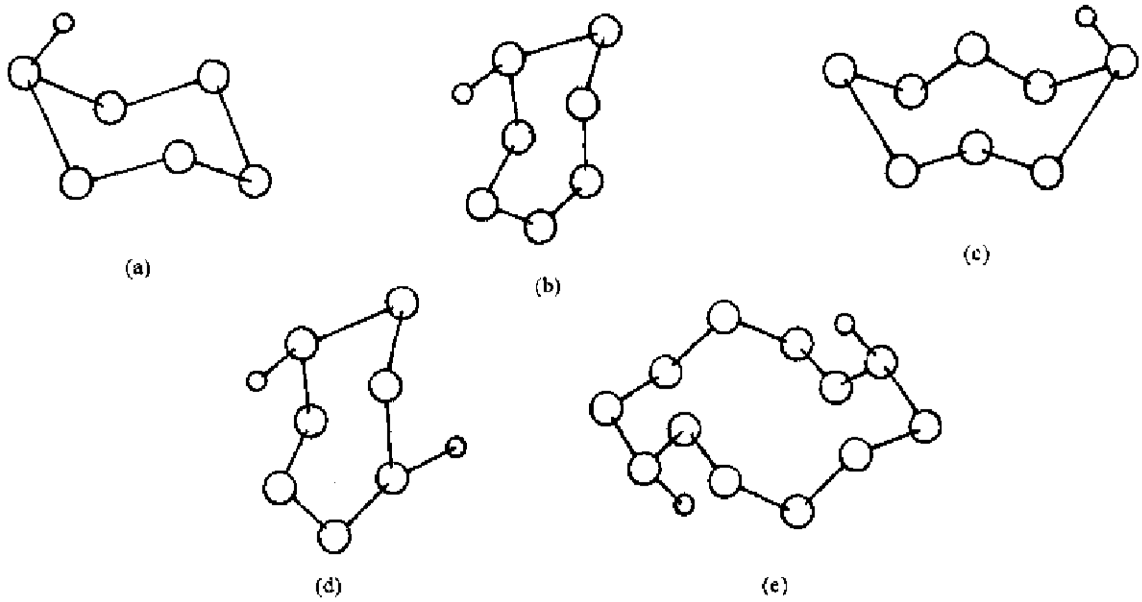


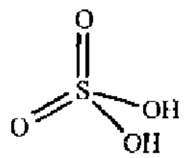
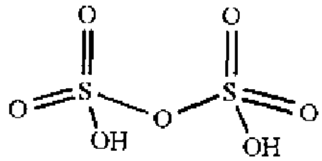
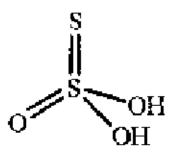
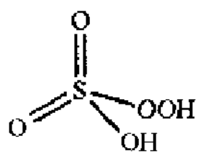
图 15.6.3　单环多硫氧化物的结构(大球代表 S,小球代表 O)

(a) S_6O; (b) S_7O; (c) S_8O; (d) S_7O_2; (e) $S_{12}O_2$

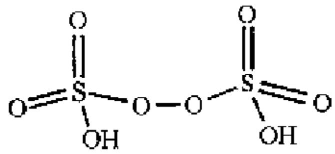
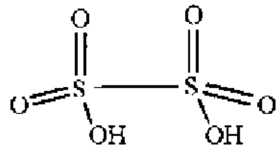
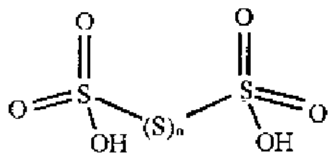
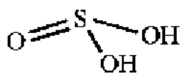
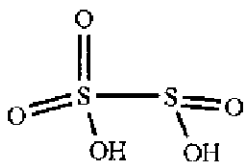
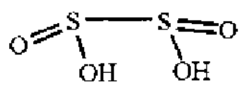
15.6.2　硫的含氧酸

硫形成多种含氧酸,虽然只有少数几种可分离出自由态的酸,但相应的含氧酸负离子已在水溶液中或它的盐的晶体中得到。表 15.6.1 列出常见的硫的含氧酸。

表 15.6.1　硫的含氧酸

化学式	名称	硫的氧化态	价键结构式	负离子
H_2SO_4	硫酸 (sulfuric)	6		硫酸根,SO_4^{2-} (sulfate)
$H_2S_2O_7$	二硫酸 (disulfuric)	6		二硫酸根,$O_3SOSO_3^{2-}$ (disulfate)
$H_2S_2O_3$	硫代硫酸 (thiosulfuric)	6,−2		硫代硫酸根,SSO_3^{2-} (thiosulfate)
H_2SO_5	过氧一硫酸 (peroxo-monosulfuric)	6		过氧一硫酸根,$OOSO_3^{2-}$ (peroxomonsulfate)

续表

化学式	名称	硫的氧化态	价键结构式	负离子
$H_2S_2O_8$	过氧二硫酸 (peroxo-disulfuric)	6		过氧二硫酸根，$O_3SOOSO_3^{2-}$ (peroxodisulfate)
$H_2S_2O_6$	连二硫酸* (dithionic)	5		连二硫酸根，$O_3SSO_3^{2-}$ (dithionate)
$H_2S_{n+2}O_6$	连多硫酸 (polythionic)	5，0		连多硫酸根，$O_3S(S)_nSO_3^{2-}$ (polythionate)
H_2SO_3	亚硫酸* (sulfurous)	4		亚硫酸根，SO_3^{2-} (sulfite)
$H_2S_2O_5$	焦亚硫酸* (disulfurous)	5，3		焦亚硫酸根，$O_3SSO_2^{2-}$ (disulfite)
$H_2S_2O_4$	连二亚硫酸* (dithionous)	3		连二亚硫酸根，$O_2SSO_2^{2-}$ (dithionite)

* 该酸仅以盐的形式存在。

1. 硫酸和二硫酸

硫酸 H_2SO_4 是最重要的含硫化合物。室温下，纯硫酸是无色油状液体。低温下，可结晶成晶体，由 X 射线衍射法测得的纯硫酸的晶体结构表明S—O 和 S—OH 键长分别为142.6 pm和153.7 pm。图 15.6.4 示出 H_2SO_4，HSO_4^- 和 SO_4^{2-} 的结构。

硫酸的晶体结构由 $O_2S(OH)_2$ 四面体通过氢键连接的层组成。在 O—H…O 氢键中，H_2SO_4 分子的 OH 基团是质子给体，O 原子是质子受体。图 15.6.5 示出由氢键连接的 H_2SO_4 晶体结构中的一个层。O—H…O 氢键键长为 264.8 pm，O—H…O 键角为 170°。

硫酸氢盐或酸式硫酸盐负离子，HSO_4^-，存在于盐的晶体中，例如 $(H_3O)(HSO_4)$，$K(HSO_4)$ 和 $Na(HSO_4)$。在 $(H_3O)(HSO_4)$ 中，HSO_4^- 离子中键长为：S—O = 145.6 pm，S—OH = 155.8 pm。

二硫酸又称焦硫酸 $H_2S_2O_7$，它是发烟硫酸的主要组分，由三氧化硫及硫酸形成：

$$SO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow H_2S_2O_7$$

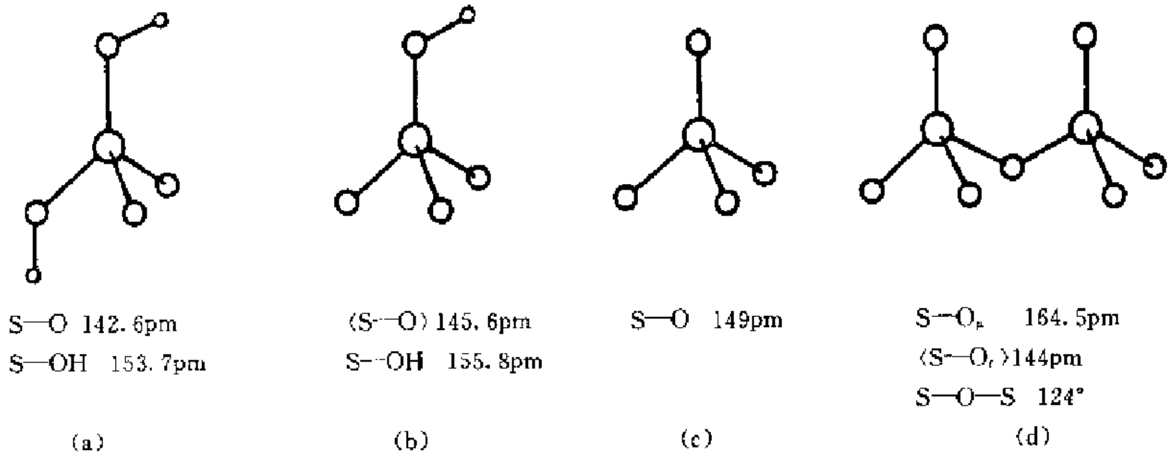


图 15.6.4 (a)H_2SO_4,(b)HSO_4^-,(c)SO_4^{2-} 和(d)$S_2O_7^{2-}$ 的分子结构

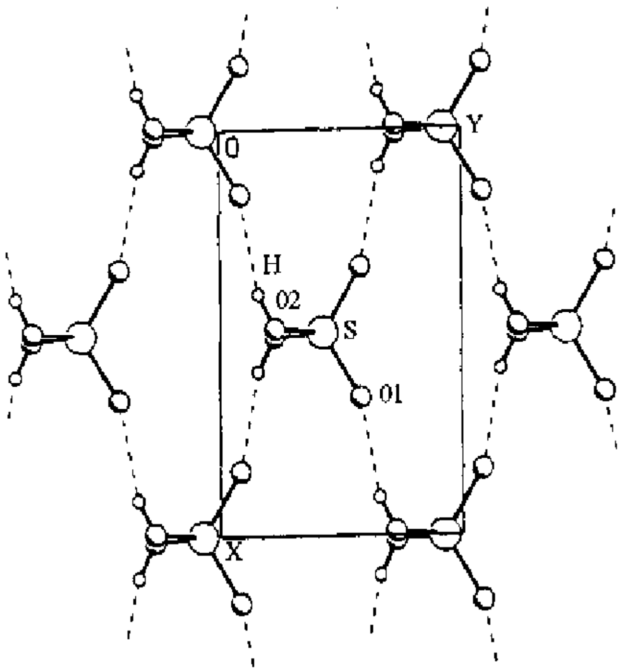


图 15.6.5 由氢键结合的 H_2SO_4 分子的一个层

图 15.6.4(d)示出 $S_2O_7^{2-}$ 负离子的结构。

2. 亚硫酸及二亚硫酸

亚硫酸,H_2SO_3 和二亚硫酸,$H_2S_2O_5$ 是不存在自由态的硫的含氧酸的代表,虽然许多种稳定的固态盐中含有 HSO_3^-,SO_3^{2-},$HS_2O_5^-$ 和 $S_2O_5^{2-}$ 负离子。

二氧化硫 SO_2 容易溶于水,它的水溶液呈酸性,应含有相当数量的自由态的亚硫酸 H_2SO_3。但其表现的水合物 $H_2SO_3 \cdot 6H_2O$ 实际上是 SO_2 的气体水合物 $6SO_2 \cdot 46H_2O$,在其中 SO_2 分子包藏在由氢键体系结合形成的水的主体骨架的空洞之中。图 15.6.6 示出 SO_3^{2-},$S_2O_5^{2-}$ 和 $S_2O_4^{2-}$ 负离子的结构。亚硫酸氢离子,HSO_3^- 已发现存在两种异构体:HO-SO_2^- 和 H-SO_3^-。

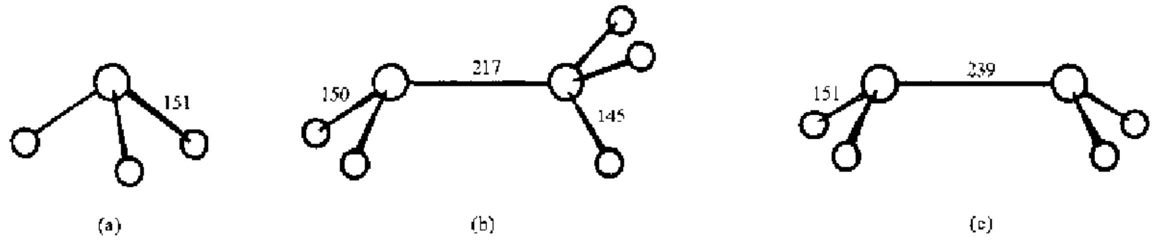


图 15.6.6 (a)SO_3^{2-}；(b)$S_2O_6^{2-}$ 和(c)$S_2O_4^{2-}$ 的结构(键长单位为 pm)

3. 硫代硫酸盐，SSO_3^{2-}

在硫代硫酸根离子中，硫酸根离子的一个 O 原子被 S 原子所置换。S—S 键长为 201.3 pm，说明它具有单键特征。S—O 的平均键长为 146.8 pm，表明 S 原子和 O 原子之间有 π 键性质。

硫代硫酸根离子端接的 S 原子和 O 原子一样具有配位点的功能，在它和金属原子的几种配位型式中是一个多功能的物种，图 15.6.7 示出 $S_2O_3^{2-}$ 的配位型式。

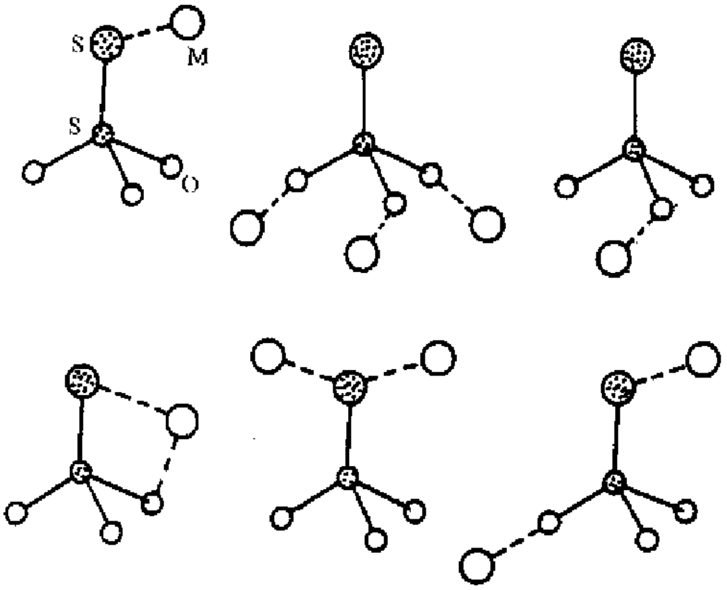
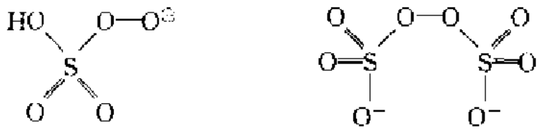


图 15.6.7 $S_2O_3^{2-}$ 的配位型式(带黑点的大小两种球都代表 S 原子)

单晶体 X 射线结构分析表明：$SeSO_3^{2-}$ 和 SSO_3^{2-} 同构，Se—S 键长值为 217.5(1) pm。

4. 硫的过氧含氧酸

硫的过氧含氧酸及其盐均含有—O—O—基团。$S_2O_8^{2-}$ 的盐，例如 $K_2S_2O_8$，是常用的强氧化剂。过氧单硫酸(Caro 酸)H_2SO_5 是一无色的爆炸性固体(mp45℃)，HSO_5^- 的盐已得到，在 HSO_5^- 和 $S_2O_8^{2-}$ 中，S—O (过氧)和 S—O (端接)的键长是不同的，前者约 160 pm，相当于单键；后者约为 145 pm，相当于双键，它们的结构式如下：



HSO_5^-　　　　$S_2O_8^{2-}$

15.7 硫的氮化物

硫和氮可通过多种类型的化学键形成结构多样的化合物。有些化合物由于结构特殊，而呈现一些不寻常的性质。

1. S_4N_4

S_4N_4 可由 NH_3 和 S 或 S_2Cl_2 反应制得。S_4N_4 晶体在空气中稳定，颜色随温度而变，低于 243 K 呈淡黄色，在 243～373 K 之间为橙色，高于 373 K 为深红色。在晶体中，S_4N_4 分子通过 S—N 键连成 8 元环，键长都接近于平均值 162 pm。八元环通过两个距离为 258 pm 的跨环 S…S 键，将分子折叠起来，呈 D_{2d} 对称性，如图 15.7.1 所示。气相时通过电子衍射测定跨环 S…S 键略长一点，为 266.6 pm，可能是气态时没有周围原子堆积的限制。

由于分子中全部 S—N 键长都接近 162 pm，介于 S—N 单键键长 177 pm 和 S═N 双键键长 156 pm 之间。说明虽然八元环不是平面结构，由于有 S 原子的 d 轨道参加成键，环中 8 个原子之间有着较强的离域键，而不是分立地、单双键交替地分布。跨环 S…S 间的键长介于 S…S 单键 208 pm 和范德华接触距离 360 pm 之间，所以跨环 S…S 键也有较强作用。从 S 原子上电子的分布来分析：S 原子和两个 N 原子间的 σ 键消耗两个电子，若提供一个电子给离域键，另有一孤对电子存在，这样 S…S 之间就不是孤对电子间的推斥作用，而是不成对电子间的成键作用。

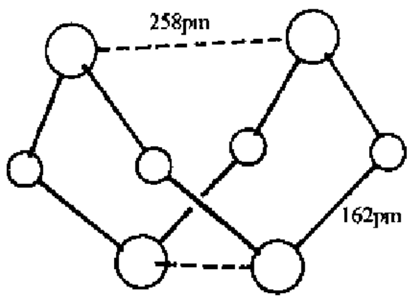


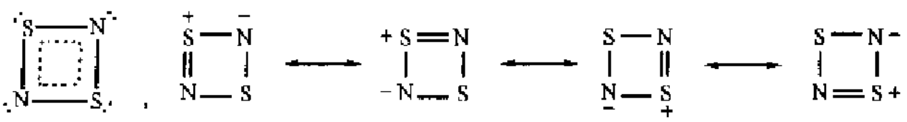
图 15.7.1 S_4N_4 分子的结构

2. S_2N_2 和 $(SN)_x$

将 S_4N_4 的热蒸气在 520～570 K，1×10^2 Pa 压力下通过银催化剂即分解成 S_2N_2。S_2N_2 不溶于水，而溶于许多有机溶剂，它可结晶成长达数毫米的无色晶体。

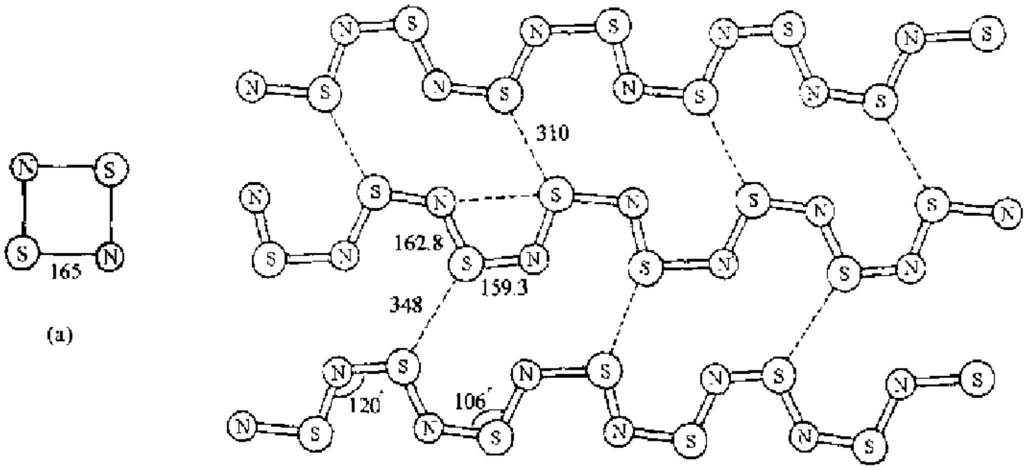
通过测定 S_2N_2 晶体的结构得知，S_2N_2 分子为环状四方平面形，S—N 键长为 165 pm，键角接近 90°，如图 15.7.2(a)。

S_2N_2 分子中的化学键，若不考虑 S 原子 $3d$ 轨道参加的情况下，可简单地理解为：S 和 N 原子均按 sp^2 杂化，其中两个杂化轨道形成 σ 键，其余一个放孤对电子，垂直分子平面的 4 个 p_z 轨道共有 6 个 π 电子，形成 π_4^6 离域键，π 键级为 1。也可按价键共振式表达。这两种方法表达的结果如下：



在室温下，S_2N_2 晶体能慢慢地自发进行聚合反应(估计是在自由基引发下进行)。由于聚合过程原子移动很少，所以从 S_2N_2 单体组成的晶体，经过聚合反应，到由 $(SN)_x$ 聚合链组成晶体，晶体的外形基本保持不变，原来的粒状晶体依然是粒状聚合物晶体(许多固相反应晶体是由粒状变成粉末)。只是晶体的颜色由无色逐渐变成金黄色并具有金属光泽。

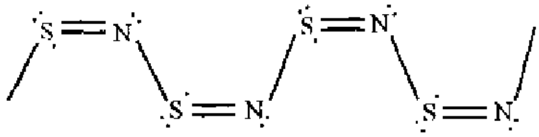
晶体中，$(SN)_x$ 链的构型和相邻链间的距离示于图 15.7.2(b)中。



(a)　　(b)

图 15.7.2　(a) S_2N_2 分子和(b) $(SN)_x$ 聚合物分子的结构(键长单位 pm)

为什么 $(SN)_x$ 具有金属性？这是由于 $(SN)_x$ 链型分子是单双键交替排列的 π 共轭体系：



从电子计数来看，N 原子周围有 8 个价电子，满足八偶律。而 S 原子价层却是 9 个价电子，有 1 个电子处在 π^* 轨道上。S—N 单元上的 π^* 轨道互相叠加形成半充满的能导电的能带。所以每一条 $(SN)_x$ 纤维长链实际上是一条一维金属。

3. *环形硫氮化合物*

硫氮化合物在无机化学中是一个非常活跃的领域。由于硫和氮处于元素周期表中对角线位置，它们有着相似的电荷密度，相似的配位数、相似的电负性，它们之间通过型式多样的共价键形成许多单环、多环和非环结构的化合物。图 15.7.3 示出一些中性分子、正离子和负离子的硫氮化合物的结构。

根据这些化合物的结构可以看出硫氮化合物具有下列特点：

a. S 原子有着形成多种型式 S—S 键和 S—N 键的特殊性能。在这些化合物中，有的 S 原子像单质硫一样，自身成键连接，形成长短不一，构象可变、具有柔性的 —S—S— 键，插入到环中，成为环的一个片断。例如，在 $S_{11}N_2$ 中有两条 S_5 链，在 S_4N_2 和 S_4N^- 中，有一段 S_3 链。S 原子还可以通过跨环的 S⋯S 相互作用来稳定分子。这时 S 原子间的距离介于共价单键和范德华接触距离之间，变化的范围也很大。例如在 S_4N^- 中，S⋯S 距离为 314 pm；在 $S_4N_5^-$ 中，S⋯S距离为 271～275 pm 之间。

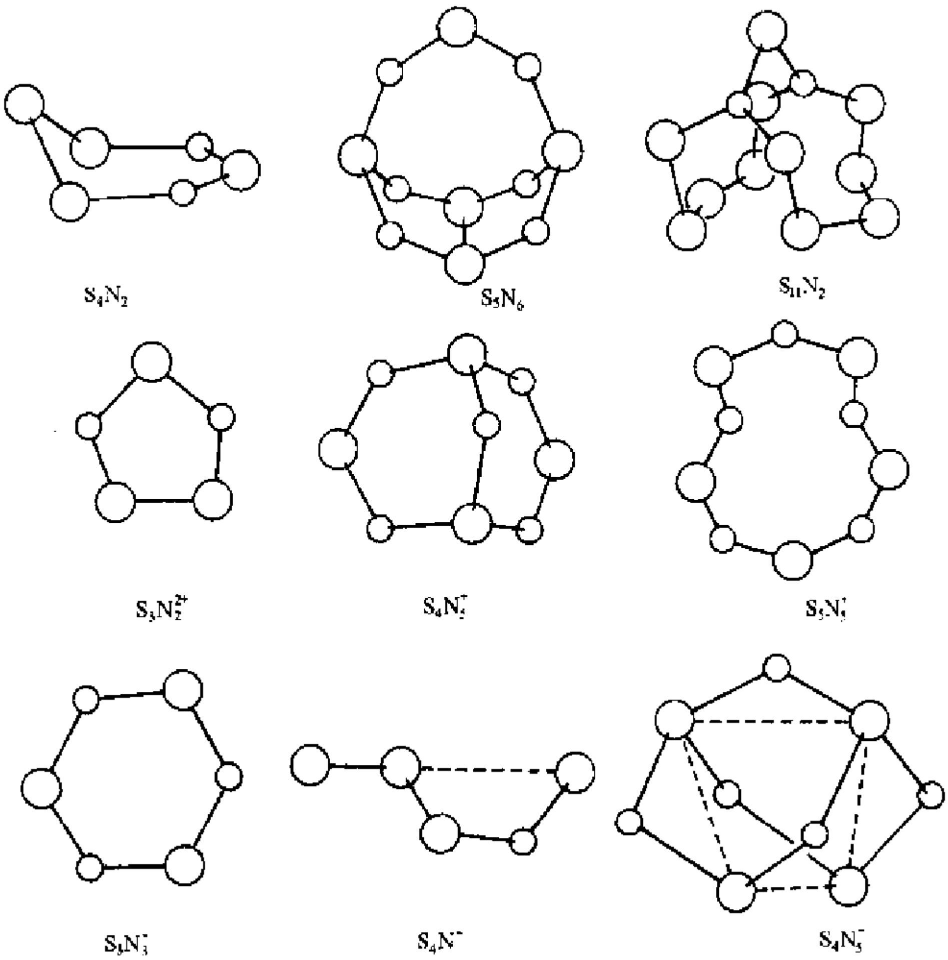


图 15.7.3 若干硫氮化合物的结构

(图中大球代表 S 原子，小球代表 N 原子)

b. S—N 键长普遍地比单键短，多数处于 155～165 pm 之间，说明它们具有双键成分。键角的变化范围也很大，例如在 $S_5N_5^+$ 中，S—N—S 键角在 138°～151°之间。键长和键角的变动说明成键型式较为复杂。

c. S 原子和 N 原子除了主要以二配位方式相互连接外，它们都可以按三配位的方式、节外生枝地连接成多环分子。从图 15.7.3 可以看出 S_5N_6、$S_4N_5^+$ 和 $S_4N_5^-$ 等化合物中，有一些 S 原子按三配位连接成多环；在 $S_{11}N_2$ 化合物中，N 原子以三配位连接成多环分子。

d. 环的构象多样化，在 $S_3N_2^{2+}$ 和 $S_3N_3^-$ 中呈现平面构型，但更多的环是采用非平面构型。平面构型有利于离域 π 键的形成。由于 S 原子 3*d* 轨道参与成键，S—N 非平面构型的存在也适合于多种型式化学键的形成，只是情况比平面构型时复杂些。

参 考 文 献

[1] Sawyer D T. *Oxygen Chemistry*. Oxford: Oxford University Press, 1991

[2] Foote C S, Valentine J S, Greenberg A, and Liebman J F (eds). *Active Oxygen in Chemistry*. London: Blackie, 1995

[3] King R B. *Inorganic Chemistry of Main Group Elements*. New York: VCH, 1995

[4] Müller U. *Inorganic Structural Chemistry*. Chichester: Wiley, 1993

[5] Martell A E, and Sawyer D T (eds). *Oxygen Complexes and Oxygen Activation by Transition Metal Complexes*. New York: Plenum Press, 1988

[6] Huheey J E, Keiter E A, and Keiter R L. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*. 4th ed. New York: Harper Collins, 1993

[7] Kuchitsu K (ed). *Structure of Free Polyatomic Molecules: Basic Data*. Berlin: Springer, 1998

[8] King R B (ed). *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. New York: Wiley 1994: (a) Conry R R, and Karlin K D. "*Dioxygen and Related Ligands*." pp 1036~1040; (b) Sawyer D T. "*Oxygen: Inorganic Chemistry*." pp 2947~2988; (c) Woolins J D. "*Sulfur: Inorganic Chemistry*." pp 3954~3988; (d) Chivers T. "*Sulfur-Nitrogen Compounds*." pp 3988~4009.

[9] Donohue J. *The Structure of the Elements*. New York: Wiley, 1974

[10] Haiduc I, and Sowerby (eds). *The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles*. Vol 1~2. London: Academic Press, 1987

[11] Stiefel E I, Matsumoto K (eds). *Transitional Metal Sulfur Chemistry: Biological and Industrial Significance*. Washington, DC: American Chemical Society, 1996

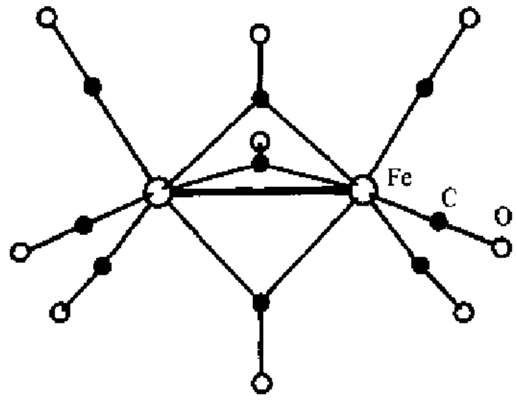
[12] Lu J-X(ed). *Some New Aspects of Transition-Metal Cluster Chemistry*. Beijing: Science Press, 2000

第十六章 金属-金属键和过渡金属簇合物

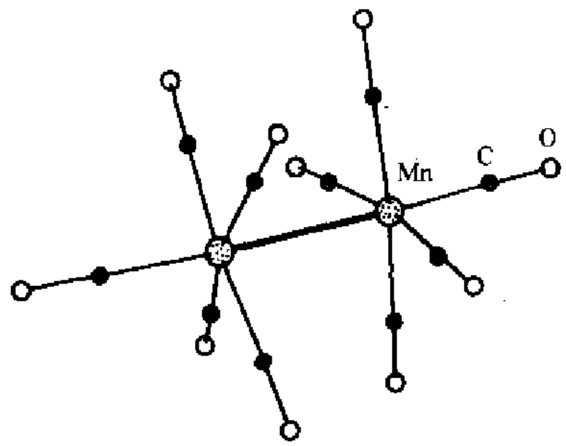
16.1 过渡金属簇合物的键价和键数

一个过渡金属簇合物是由3个或3个以上过渡金属原子相互直接通过金属-金属(M—M)键或者含有部分金属-金属键所形成的一个化合物。一个包含两个过渡金属原子通过M—M金属键形成的二核过渡金属配合物,一般不称为金属簇合物。但由于簇合物中M—M键的成键规律也适用于二核过渡金属配合物,所以本章讨论的金属簇合物,在不特别加以说明的情况下,也包括二核金属配合物在内。

第一个证明含有M—M键的有机金属配合物是$Fe_2(CO)_9$,但由于Fe—Fe键是被3个桥连CO配位体所支撑,如图16.1.1(a)所示,它不能直接提供具有Fe—Fe键的直接证明。配合物$Re_2(CO)_{10}$、$Mn_2(CO)_{10}$和$[MoCp(CO)_3]_2$提供了没有桥连配体所支撑而有明确的M—M键的实例。在这些化合物中,金属原子通过1个2*c*-2*e*的单键结合在一起。图16.1.1(b)示出$Mn_2(CO)_{10}$的分子结构。



(a)



(b)

图16.1.1 二核过渡金属配合物的结构

(a) $Fe_2(CO)_9$; (b) $Mn_2(CO)_{10}$

由于多核簇合物的结构通常都较复杂,描述其成键状况的定量方法不仅较为困难,而且也不易实行。在这种情况下,用定性的方法和经验规律常能发挥重要的作用。在前面我们已有八隅律和键价等描述硼烷及其衍生物的结构和化学键(参看12.2节和12.3节)。本章用18电子规则和键价来讨论多核过渡金属簇合物的化学键和结构。

大多数过渡金属羰基簇合物中金属原子骨干遵循18电子规则,因此簇合物$[M_nL_p]^{q-}$的键价b可按下一公式计算:

$$b = \frac{1}{2}(18n - g) \qquad (16.1.1)$$

式中 g 为骨干 M_n 的价电子总数，它由下面三部分加和而得：

a. n 个金属原子 M 的价电子数。

b. p 个配位体 L 提供给金属原子的价电子数，不同类型的配位体提供电子的数目已列于表 12.3.1 中。

c. 簇合物所带的净电荷 q。

一个簇合物骨干的键价 b 相当于金属-金属键的数目。一个 M—M 单键，键价和键的数目等于 1；一个 M═M 双键，键价和键的数目等于 2；M≡M 三重键等于 3；M≣M四重键等于 4；而一个 $3c$-$2e$ MMM 键的键价和键数为 2。

在讨论过渡金属簇合物键价之前，先回顾在 12.2 节和 12.3 节中对硼烷和碳硼烷结构的讨论，通过对比以了解簇合物结构的特点。硼烷和碳硼烷的结构是以规则的三角形多面体为基础，将它们分成三种结构类型：封闭型、鸟巢型和蛛网型。在一个封闭型结构的骨干中，B 和 C 原子占据多面体的全部顶点，而鸟巢型和蛛网型结构中，分别有 1 个和 2 个相应的多面体的顶点未被占据。硼烷和碳硼烷骨干中每个 B 和 C 原子上总有 1 个 H 原子，(或简单的端接配位体，如卤素原子，)它按径向以 $2c$-$2e$ 单键端接，指向多面体中心，并提供电子。一个由 n 个顶点组成的多面体骨干有 $4n$ 个原子轨道，n 个轨道用于组成 n 个端接的B—H 键(或C—H 键)，剩余 $3n$ 个原子轨道用于骨干的成键。在封闭型硼烷 $B_nH_n^{2-}$ 的骨干中，有 $4n+2$ 个价电子(n 个 B 原子贡献 $3n$ 个电子，n 个 H 原子贡献 n 个电子，净电荷有 2 个电子。)，因此有 $2n+2$ 个电子或 $n+1$ 对电子用于骨干的成键，这些电子数目是固定的。然而对于过渡金属簇合物，电子计数随着键型不同而改变。例如组成不同的八面体 M_6 簇合物可以形成不同的结构和键型。图 16.1.2用三个实例予以说明。

图 16.1.2(a)示出$[Mo_6(\mu_3\text{-}Cl)_8Cl_6]^{2-}$的结构。在这结构中有 8 个 Cl 以 μ_3 形式配位，每个 Cl 同时和 3 个 Mo 配位，提供 5 个电子，它们共提供给 Mo_6 的成键电子数目为 $8\times5=40$ 个。而另外 6 个 Cl 和 Mo 端接成键，每个 Cl 提供 1 个电子。所以这个簇合物的 g 值为：

$$g=(6\times6)+(8\times5+6\times1)+2=84$$

按(16.1.1)式，它的键价 b 为：

$$b=(6\times18-84)/2=12$$

键价值为 12，它正好和 12 个 $2c$-$2e$ Mo—Mo 键相当。图右边两个小图示出从正、反两个面看$[Mo_6]$簇中形成的 12 个 Mo—Mo 键。

图 16.1.2(b)示出$[Nb_6(\mu_2\text{-}Cl)_{12}Cl_6]^{4-}$的结构。在这结构中有 12 个 Cl 以 μ_2 形式配位，每个 Cl 同时和 2 个 Nb 配位，提供 3 个电子，它们提供给 Nb_6 的成键电子数目为 $12\times3=36$ 个。另外 6 个 Cl 和 Nb 端接成键，每个 Cl 提供 1 个电子。所以这个簇合物的 g 值为：

$$g=(6\times5)+(12\times3+6\times1)+4=76$$

按(16.1.1)式计算它的键价 b 为：

$$b=(6\times18-76)/2=16$$

在这簇合物中，由于 Nb_6 八面体的 12 条棱的外侧都已和 Cl 形成 μ_2 形式的键，棱上不再是 $2c$-$2e$ Nb—Nb 键。八面体的每一个面都形成了 $3c$-$2e$ NbNbNb 键。Nb_6 八面体中共有 8 个这种键，而每个 $3c$-$2e$ NbNbNb 键的键数为 2，所以它的键数为 16，正好和键价相等。图中右边两个

小图从正反两面示出这 8 个 3c-2e 键。

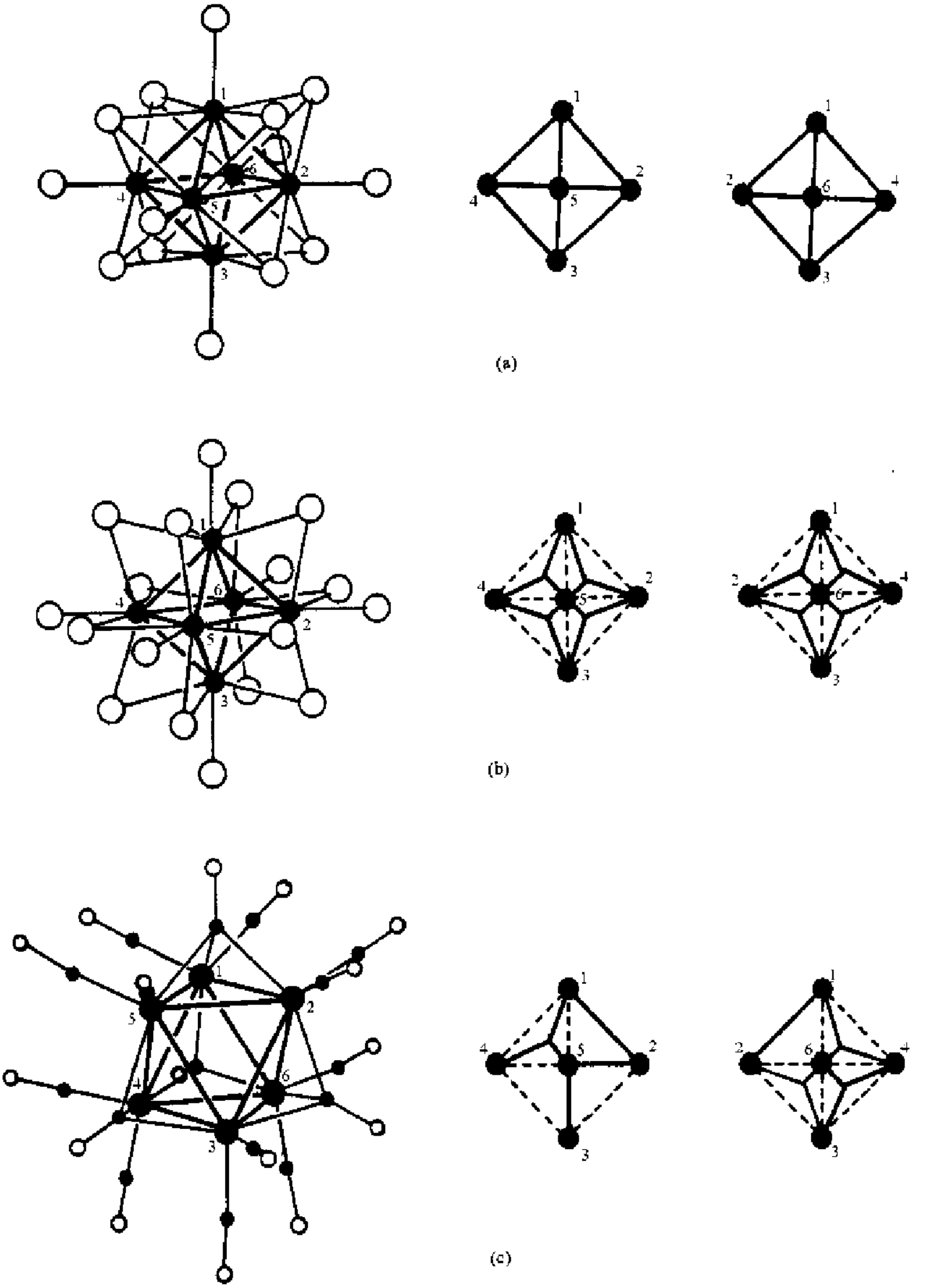


图 16.1.2 三种八面体簇合物的结构和键

(a) $[Mo_6(\mu_3\text{-}Cl)_8Cl_6]^{2-}$；(b) $[Nb_6(\mu_2\text{-}Cl)_{12}Cl_6]^{4-}$；(c) $Rh_6(\mu_3\text{-}CO)_4(CO)_{12}$

图 16.1.2(c)示出 $Rh_6(\mu_3\text{-}CO)_4(CO)_{12}$ 簇合物的结构。羰基(CO)作为配体不论是 μ_3 面桥形式连接或是端接，每个 CO 提供的电子数都是 2，所以

$$g=(6\times9)+(4\times2+12\times2)=86$$

$$b=(6\times18-86)/2=11$$

从 b 值看，$Rh_6(\mu_3\text{-}CO)_4(CO)_{12}$ 簇合物和封闭型硼烷 $B_6H_6^{2-}$ 的 b 值相等，都是 11。仔细分析也可得知在 Rh_6 簇中也和 $B_6H_6^{2-}$ 一样形成了 4 个 3c-2e RhRhRh 键和 3 个 2c-2e Rh—Rh 键。图中右边两个小图分别从正反两个面示出这些键的情况：

4 个 3c-2e RhRhRh 键，是在 1—4—5，1—4—6，2—3—6，3—4—6 号原子组成的面上，它们形成的键的数目为 4×2=8。

3 个 2c-2e RhRh 键，是在 1—2，2—5，3—5 号原子组成的棱上。它们形成键的数目为 3。所以键价和键数是相等的。

由图(c)也可以看出 4 个 3c-2e RhRhRh 键正好和 3 个 2c-2e Rh—Rh 键分开，2c-2e 键不会出现在 3c-2e 键三角形面的棱上。

在图(c)中只示出一种成键形式，还会有其他型式，例如：

(i) 4 个 3c-2e RhRhRh 键为 1—2—5，1—2—6，1—4—5，2—3—5，则 3 个 2c-2e Rh—Rh 键应为 3—4，3—6，4—6。

(ii) 4 个 3c-2e RhRhRh 键为 1—4—6，2—3—6，3—4—5，3—4—6，这时 3 个 2c-2e Rh—Rh 键为 1—2，1—5，2—5。

这些成键形式是等价的。可以理解为它们通过共振使 Rh_6 八面体整体上具有 O_h 的对称性。

许多簇合物是由羰基配位体配位到金属原子上形成，有些簇合物则有 NO，CNR，PR_3 和 H 等配体，还有一些簇合物含有填隙原子 C、N 和 H 原子。簇合物可以是中性分子或以离子形式存在，而金属原子又可聚集成三角形、四面体形、八面体形等等。羰基配位体有两个特点：一是羰基作为一个二电子给体的功能不会因配位形式的变化而改变，不论是端接、边桥或面桥形式都一样，也不因金属骨干的价态改变而变。但 Cl 原子作为配体可提供 1 个电子(端接)、3 个电子(边桥)或 5 个电子(面桥)。二是在不同桥连形式中，羰基的协同成键效应，可获得显著的稳定能，因而直接有利于过渡金属簇合物的形成。

16.2 二核过渡金属配合物

对二核过渡金属配合物的研究，特别是对其中金属-金属(M—M)键的探讨，使人们对化学键的了解深入了一步，开拓出一个新的领域。M—M 键所涉及的内容比第二周期非金属元素间形成的共价键更为丰富：

(a) 过渡金属原子参加成键的原子轨道不限于价层 s 和 p 轨道，还有 d 轨道参加。

(b) 价层参加成键的原子轨道数，从第二周期的 4 个增加到过渡金属的 9 个，从应用八隅律到应用 18 电子规则。

(c) 因为有 d 轨道参加，除了形成单键、双键、三键以外，还可形成四重键。

(d) 由于参加成键的轨道增多，受周围配位体及金属原子之间的互相作用增加，不同的几何条件和电子因素都将影响到 M—M 键的性质。单纯从 18 电子规则出发已不能反映出

M—M 键实际出现的丰富多彩的内容。

基于上述原因，本节将分成三部分来描述：一是对遵循 18 电子规则的二核过渡金属配合物、通过简单键价的计算，以了解 M—M 键的性质；二是描述M═M四重键；三是对于不能简单地用 18 电子规则的化合物，提出计算键价的方法，以了解 M—M 键的性质。

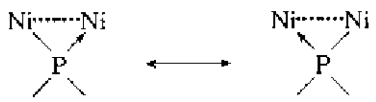
16.2.1 符合 18 电子规则的二核过渡金属配合物

当一个二核过渡金属配合物的结构通过 X 射线衍射法或其他方法测定出来以后，根据 M—M 键长数据，一般即可以判断该键是属于单键、双键、叁键或四重键，再在键型的基础上探讨它的化学性质。这时也可根据实验所得的结构数据，计算该配合物 M_2 核所拥有的价电子数 g，计算出它的键价 b，更深入地了解 M—M 键的性质。表 16.2.1 列出一些有代表性的二核过渡金属配合物的实例。

表 16.2.1 二核配合物

配合物	g	b	M—M/pm	键的性质
$Ni_2(Cp)_2(\mu_2\text{-}PPh_2)_2$	36	0	336	Ni⋯Ni，无键
$(CO)_5Mn_2(CO)_5$	34	1	289.5	Mn—Mn，单键
$Co_2(\mu_2\text{-}CH_2)(\mu_2\text{-}CO)(Cp^*)_2$	32	2	232.0	Co═Co，双键
$Cr_2(CO)_4(Cp)_2$	30	3	222	Cr≡Cr，叁键
$[Mo_2(\mu_2\text{-}O_2CMe)_2(MeCN)_6]^{2+}$	28	4	213.6	Mo═Mo，四重键

在配合物 $Ni_2(Cp)_2(\mu_2\text{-}PPh_2)_2$ 中，有两个桥连的配位体 $\mu_2\text{-}PPh_2$，每个 $\mu_2\text{-}PPh_2$ 和两个 Ni 原子的结合形式为：



即每个 $\mu_2\text{-}PPh_2$ 为两个 Ni 原子提供 3 个价电子。这样该配合物的 g 值为：

$$g=2\times10+2\times5+2\times3=36$$

该配合物的键价 $b=0$，即 Ni⋯Ni 之间没有相互成键作用，实验测定 Ni⋯Ni 间的距离达 336 pm，显然超出了共价键的范围。

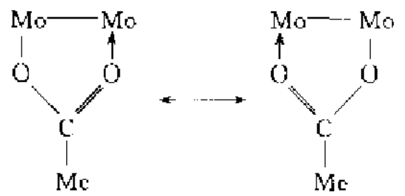
$Mn_2(CO)_{10}$ 是最简单的二核配合物，两核间没有桥连配位体，它的键价和键长说明 Mn—Mn 间为金属-金属单键。它的反磁性质说明它遵循 18 电子规则。$Tc_2(CO)_{10}$，$Re_2(CO)_{10}$ 和 $MnRe(CO)_{10}$ 等和 $Mn_2(CO)_{10}$ 为同构化合物，M—M 键长测定值分别为：Tc—Tc 303.6 pm，Re—Re 304.1 pm，Mn—Re 290.9 pm。$Fe_2(CO)_9$ 的结构已示于图 16.1.1(a)中，Fe—Fe 键长为 252.3 pm，从键长数据来看，这个键得到桥连羰基配位的增强。

许多二核配合物有 M═M 双键。除表 16.2.1 中 $Co_2(\mu_2\text{-}CH_2)(\mu_2\text{-}CO)(Cp^*)_2$ 以外，下面两种也可根据键价和键长予以确定：

$Co_2(CO)_2(Cp^*)_2$，Co=Co 233.8 pm

$Fe_2(NO)_2(Cp)_2$，Fe=Fe 232.6 pm

由表 16.2.1 可见，$Cr_2(CO)_4(Cp)_2$ 具有 Cr≡Cr 三重键的结构，计算的键价和实验测定的键长所提供的信息符合得很好。在配合物 $[Mo_2(\mu_2\text{-}O_2CMe)_2(NCMe)_6]^{2+}$ 中，由于 $\mu_2\text{-}O_2CMe$ 和两个 Mo 原子的配位形式为：



每个乙酸根将提供 3 个电子，而甲腈分子（N≡C—Me）通过 N 原子的孤对电子（2 个电子）和 1 个 Mo 原子端接，g 值为 28。分子出现Mo≣Mo四重键，键长很短。

由表 16.2.1 提供的实例可见，通过计算键价，可了解键的性质。但是用这种方法对某些化合物计算其键价时，会得到不合理的结果。例如已知：

$Mo_2(OR)_8$ （R＝Pr^i 或 Bu^t） Mo—Mo 键长为 252 pm

由于端接的 RO-基团是提供 1 个电子的基团，这时 $g=2\times6+8\times1=20$，而 $b=(2\times18-20)/2=8$，这一结果显然很不合理。对于这个配合物中 M—M 间的键价，可在了解M≣M四重键的形成机理后，按另一种方法进行计算（见 16.2.3 节）。

16.2.2 M≣M四重键

M≣M四重键的发现和研究是现代无机化学发展的重要成就之一。原子的价层 d 轨道的叠加，可以产生三种形式的分子轨道：σ，π 和 δ。这些分子轨道在适当的条件下能在两个过渡金属原子之间形成四重键。但是对一个给定的化合物，并不是所有这些轨道都能用来形成多重键，因此对二核过渡金属配合物也不是都遵循 18 电子规则，而需要按照它们的空间结构和提供电子情况灵活地加以运用。

$K_2[Re_2Cl_8]\cdot2H_2O$ 的晶体结构中最有意义的内容是二价负离子 $Re_2Cl_8^{2-}$ 的 D_{4h}对称构型（图16.2.1），它具有很短的 Re—Re 距离 224 pm，比金属铼中 Re—Re 间的平均距离 275 pm 短得多。另一不平常的特色是它的 Cl 原子间采用重叠式构型，按照 Cl 原子的范德华半径和为 360 pm，理应期望它为交错式构型。这两个特色都是由于它形成了Re≣Re四重键所致。

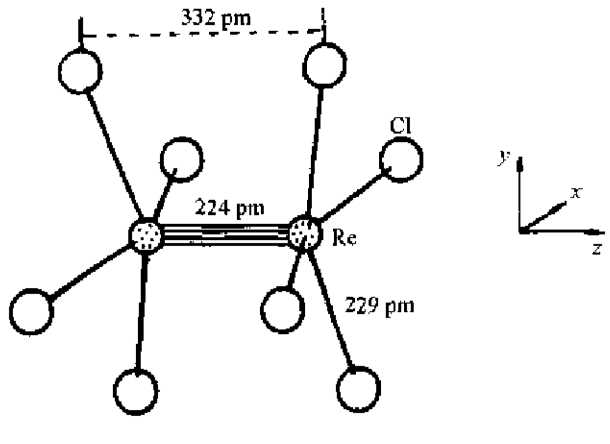


图 16.2.1 $[Re_2Cl_8]^{2-}$的结构

$[Re_2Cl_8]^{2-}$离子的骨干的成键情况可表述如下：每个 Re 原子利用它的一组平面四方形的 dsp^2（$d_{x^2-y^2}$，s，p_x，p_y）杂化轨道和配位 Cl 原子的 p 轨道形成 Re—Cl 键。Re 原子的 p_z 原子轨道不用来成键。每个 Re 原子还剩余 d_{z^2}，d_{xz}，d_{yz}，和 d_{xy} 4 个原子轨道，它们互相和另一 Re 原子的相同原子轨道叠加产生下列分子轨道：

d_{z^2}　d_{z^2} ⟶ σ 和 σ* MO

d_{xz}　d_{xz} ⟶ π 和 π* MO

d_{yz}—d_{yz} ⟶ π 和 π* MO

d_{xy}—d_{xy} ⟶ δ 和 δ* MO

图 16.2.2 示出两个 Re 原子的 *d* AO 成对地叠加形成 MO 及其能级高低次序。在 $[Re_2Cl_8]^{2-}$ 离子中，两个 Re 原子包括从所带负电荷共有 16 个价电子，8 个价电子用于形成 8 个 Re—Cl 键，剩余 8 个，占据 4 个成键轨道，形成四重键：1 个 σ 键，2 个 π 键和 1 个 δ 键，其电子组态为 $\sigma^2\pi^4\delta^2$。

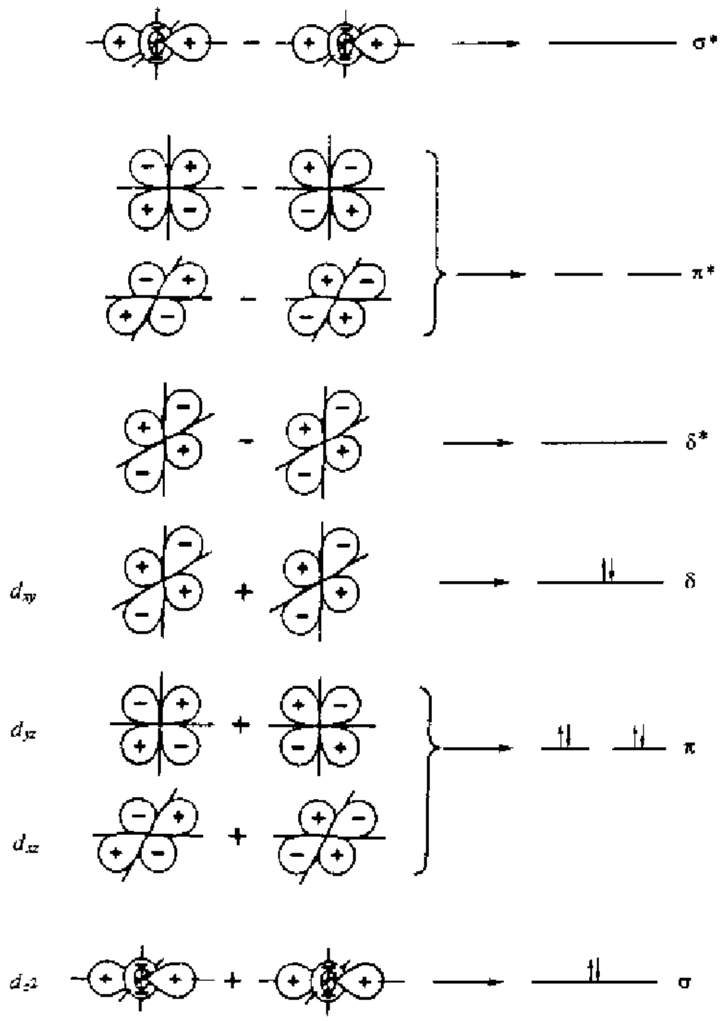
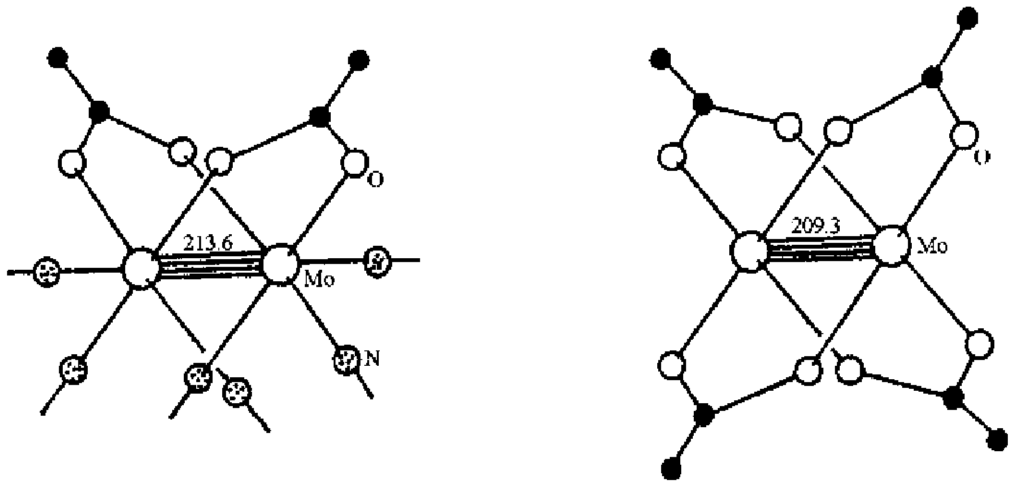


图 16.2.2　在两个金属原子间 *d* 轨道叠加形成四重键的示意图

含有Mo≣Mo四重键的两个过渡金属络合物的结构示于图 16.2.3 中。在化合物 $[Mo_2(O_2CMe)_2(NCMe)_6](BF_4)_2$(a)中，每个 Mo 原子为 6 配位，价层原子轨道均参加成键，它遵循 18 电子规则，按(16.1.1)式可计算得键价值为 4，它和Mo≣Mo键的键长测定值 213.6 pm相当。化合物 $Mo_2(O_2CMe)_4$ 的结构示于图 16.2.3(b)中，由图可见包括金属-金属间的相互作用，为 5 配位。它的 *g* 值为 24($g=2\times6+4\times3=24$)。若按(16.1.1)式计算，键价为 6，结果并不合理。这时可按用于形成金属-金属键的价电子数及图 16.2.2 所示的能级图，增填电

子，获得金属键的电子组态，计算金属键的键级，此键级值和键价相同。



(a) (b)

图 16.2.3 两个含Mo≣Mo四重键二核钼配合物的结构

(a) $[Mo_2(O_2CMe)_2(NCMe)_6]^{2+}$；(b) $Mo_2(O_2CMe)_4$

含有M≣M四重键的一些化合物描述于表 16.2.2 中。

表 16.2.2 含有M≣M四重键的化合物

化合物	M≣M	键 长	符合的规则	g
$Cr_2(TMP)_4$ *	Cr≣Cr	184.9	16e 规则	24
$Cr_2(O_2CMe)_4 \cdot 2H_2O$	Cr≣Cr	236.2	18e 规则	28
$Mo_2(O_2CMe)_4$	Mo≣Mo	209.3	16e 规则	24
$[Mo_2(O_2CMe)_2(MeCN)_6](BF_4)_2$	Mo≣Mo	213.6	18e 规则	28
$W_2(O_2CCF_3)_4$	W≣W	222.1	16e 规则	24
$W_2(O_2CPh)_4(THF)_2$	W≣W	219.6	18e 规则	28
$(Bu_4N)_2Tc_2Cl_8$	Tc≣Tc	214.7	16e 规则	24
$K_2(Re_2Cl_8) \cdot 2H_2O$	Re≣Re	224.1	16e 规则	24
$[Re_2(SO_4)_4(H_2O)_2]^{2-}$	Re≣Re	221.4	18e 规则	28
$[(TPP)MoRe(OEP)]^{-}$ **	Mo≣Re	223.6	18e 规则	28

* H_2TMP=间-四(4-甲氧基苯基)卟啉。 ** H_2TPP=间-四苯基卟啉，H_2OEP=八乙基卟啉。

四重键具有丰富的化学内涵，能经历各种有趣的反应，如图 16.2.4。图中各类反应包括：

(1) 配位体置换反应，除了强 π 接受体配位体外，各种类型配位体均可置换，使它得到多种置换产物。

(2) 和单核化合物进行加成反应，产生M≡M三重键及三核簇合物，例如：

$$MoO_4^{2-} + Mo_2(O_2CMe)_4 \longrightarrow [Mo_3O_2(O_2CMe)_6(H_2O)_3]^{3+}$$

(3) 两个四重键结合成一个金属四元环，它含有两个M≡M键。

(4) 和酸的氧化加成，产生M≡M键(特别是W≡W键)，它又可以进一步进行化学反应获得新的簇合物。

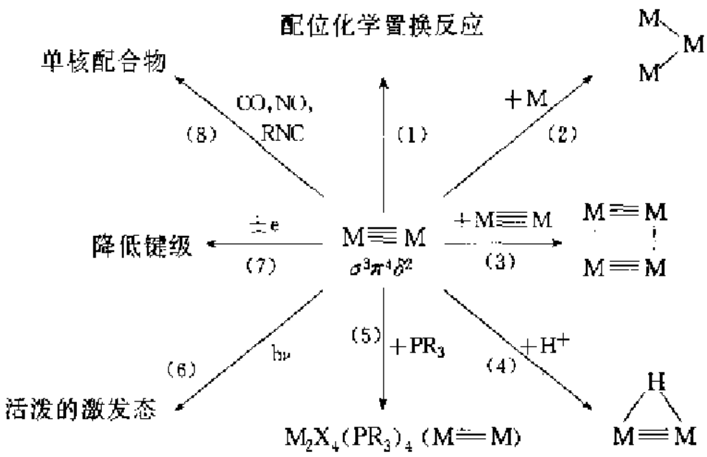


图 16.2.4 含M≣M四重键二核配合物的反应类型

(a) $[Mo_2(O_2CMe)_2(NCMe)_4]^{2+}$; (b) $Mo_2(O_2CMe)_4$

(5) 以磷化氢或膦作为还原剂和配位体,反应给出包含 $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}$ 电子组态的三重键产品。

(6) 光激发作用使 $\delta\rightarrow\delta^*$ 跃迁产生活化中间物,它具有潜在应用价值,用于各种光敏反应,包括水的裂分。

(7) 电化学氧化还原反应,降低键级,产生反应中间物。

(8) 和 π-受体配位体一起作用,常使M≣M键裂解生成用其他合成方法难以得到的单核产品。

16.2.3 二核配合物中金属-金属键的价电子数和键价

对于二核配合物可通过计算用于金属-金属键的价电子数目来了解其键价。即计算用于M—M 骨干成键的电子数 g_M,将这些电子按两个金属原子 d 轨道叠加后的能级高低次序(图16.2.2)增填电子,得到金属-金属键的电子组态,根据这种组态得到金属键的键级,它和金属键的键价相一致。具体步骤如下:

a. 按前述正常方法计算 g 值。

b. 从二核配合物的结构计算用于M—L 键的价电子数 g_L,每一个M—L 键用 2 个电子。

c. 计算用于M—M 键的价电子数 g_M

$$g_M = g - g_L \qquad (16.2.1)$$

d. 按照金属原子 d 轨道叠加的能级高低顺序(见图 16.2.2,由于 π_x 和 π_y,π_x^* 和 π_y^* 能级简并,加括号表示):

$$\sigma, (\pi_x, \pi_y), \delta, \delta^*, (\pi_x^*, \pi_y^*), \sigma^*$$

增填电子,得电子组态、键级和键价。

下面列出一些实例:

例 1. $Mo_2(O_2CMe)_4$

$$g = 2\times6+4\times3 = 24$$

$$g_L = 8\times2 = 16$$

$$g_M = g - g_L = 24-16 = 8$$

电子组态为 $\sigma^2\pi^4\delta^2$，键级为 4，即键价为 4，形成Mo≣Mo四重键，键长 209.3 pm。

例 2. $[Mo_2(O_2CMe)_2(MeCN)_6]^{2+}$

$$g=2\times6+2\times3+6\times2-2=28$$
$$g_L=2\times5\times2=20$$
$$g_M=28-20=8$$

电子组态为 $\sigma^2\pi^4\delta^2$，键级为 4，即键价为 4，形成Mo≣Mo四重键，键长为 213.6 pm。

例 3. $Re_2Cl_4(PEt_3)_4$

$$g=2\times7+4\times1+4\times2=26$$
$$g_L=8\times2=16$$
$$g_M=g-g_L=26-16=10$$

此分子具有非中心对称的重叠式构型，如图 16.2.5(a)所示。将 g_M 的 10 个电子增填，得电子组态为：

$$\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}$$

由于反键 δ^* 分子轨道上有一对电子，它和成键分子轨道上一对电子的成键作用互相抵消，键级为 3，即金属原子间形成 Re≡Re 三重键。实验测定 Re 和 Re 间键长为 223.2 pm。

例 4. $Mo_2(CH_2SiMe_3)_6$

这个分子具有交叉式构型，D_{3d}对称性，如图 16.2.5(b)所示。

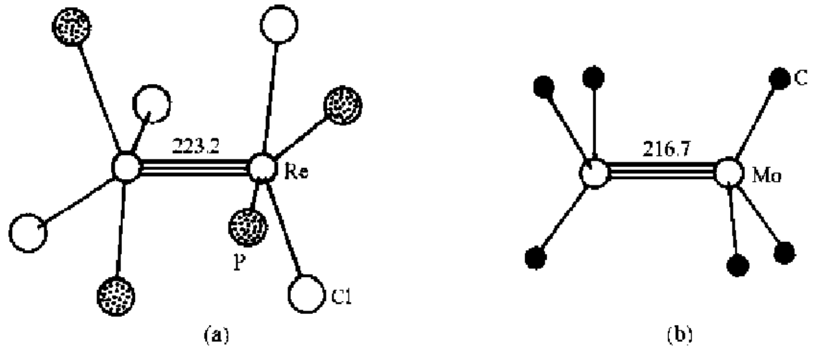


图 16.2.5 二核配合物的结构(图中键长单位为 pm)
(a) $Re_2Cl_4(PEt_3)_4$；(b) $Mo_2(CH_2SiMe_3)_6$

$$g=2\times6+6\times1=18$$
$$g_L=6\times2=12$$
$$g_M=18-12=6$$

其电子组态为 $\sigma^2\pi^4$，说明形成 Mo≡Mo 三重键，实验测定 Mo 和 Mo 间键长为 216.7 pm。

例 5. $Mo_2(OR)_8$ $(R=Pr^i, Bu^t)$

$$g=2\times6+8\times1=20$$
$$g_L=8\times2=16$$
$$g_M=20-16=4$$

其电子组态为 $\sigma^2\pi_x^1\pi_y^1$，说明该分子为顺磁分子，金属原子间形成 Mo═Mo 双键，键长测定值为 252.3 pm。分子的磁性测定和这一致。

16.3 三核和四核过渡金属簇合物

16.3.1 三核过渡金属簇合物

表 16.3.1 列出一些三核过渡金属簇合物的结构数据和 M_3 的键价。在 $Os_3(CO)_9(\mu_3\text{-}S)_2$ 中,Os_3 骨干呈弯曲形构型,2 个 Os—Os 的平均键长值为 281.3 pm,另一个 Os⋯Os 距离达 366.2 pm,显著地长于其他两个距离而不成键。簇合物 $(CO)_5Mn—Fe(CO)_4—Mn(CO)_5$ 采取直线形构型,形成 2 个 M—M 单键。这两个簇合物的结构和计算所得的 M_3 的键价都是 2,是完全一致的。

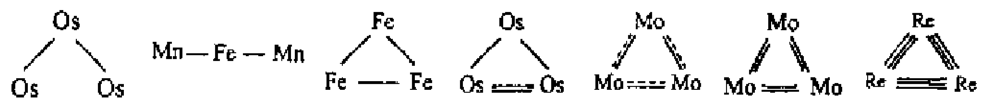
$Fe_3(CO)_{12}$ 的 Fe_3 骨干有 48 个价电子,骨干中含有 3 个 Fe—Fe 单键。在 $Os_3H_2(CO)_{10}$ 的 Os_3 骨干中有 46 个价电子,它键价为 4,应有 1 个 Os═Os 双键和 2 个 Os—Os 单键。实验测定 Os═Os 双键键长为 268.0 pm,2 个 Os—Os 单键键长分别为 281.8 pm 和 281.2 pm。这两个化合物中三角形形状的差异,正是源于键价的不同。

表 16.3.1 中其余 3 个簇合物 $[Mo_3(\mu_3\text{-}S)_2(\mu_2\text{-}Cl)_3Cl_6]^{3-}$,$[Mo_3(\mu_3\text{-}O)(\mu_2\text{-}O)_3F_9]^{5-}$,和 $Re_3(\mu_2\text{-}Cl)_3(CH_2SiMe_3)_6$ 的 M_3 骨干的构型均近于等边三角形,它们键价的计算值分别为 5,6 和 9,所以它们应分别为 Mo$\overset{5/3}{=\!=}$Mo,Mo═Mo,和 Re≡Re,其中分数键采用数字标明。这些化合物的键长的实验测定值确实随着键价的增加而缩短。

从表 16.3.1 所列的实例可见,通过简单键价的计算,可以帮助深入地理解簇合物中化学键的性质。

表 16.3.1 一些三核过渡金属簇合物

簇合物	g	b	M—M /pm	M_3 骨干的结构式
$Os_3(CO)_9(\mu_3\text{-}S)_2$	50	2	Os—Os,281.3	(a)
$Mn_2Fe(CO)_{14}$	50	2	Mn—Fe,281.5	(b)
$Fe_3(CO)_{12}$	48	3	Fe—Fe,281.5	(c)
$Os_3H_2(CO)_{10}$	46	4	2 个 Os—Os,281.5 Os═Os,268.0	(d)
$[Mo_3(\mu_3\text{-}S)_2(\mu_2\text{-}Cl)_3Cl_6]^{3-}$	44	5	Mo$\overset{5/3}{=\!=}$Mo,261.7	(e)
$[Mo_3(\mu_3\text{-}O)(\mu_2\text{-}O)_3F_9]^{5-}$	42	6	Mo═Mo,250.2	(f)
$Re_3(\mu_2\text{-}Cl)_3(CH_2SiMe_3)_6$	36	9	Re≡Re,238.7	(g)



(a) (b) (c) (d) (e) (f) (g)

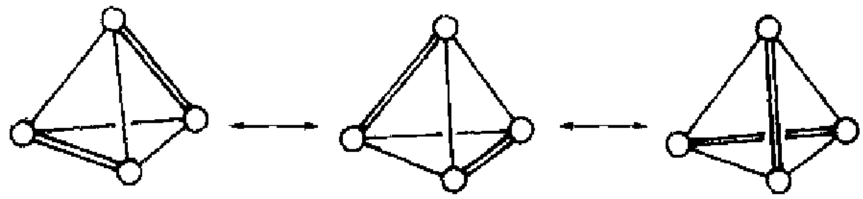
16.3.2 四核过渡金属簇合物

表 16.3.2 列出一些四核过渡金属簇合物中 M_4 的键价和结构数据。由表可见,M_4 骨干构型的多样性是和不同的键价相对应的。表中除第一个簇合物外,其余的全部簇合物的 M_4 的键价正好和结构式中 M—M 单键数目一致。

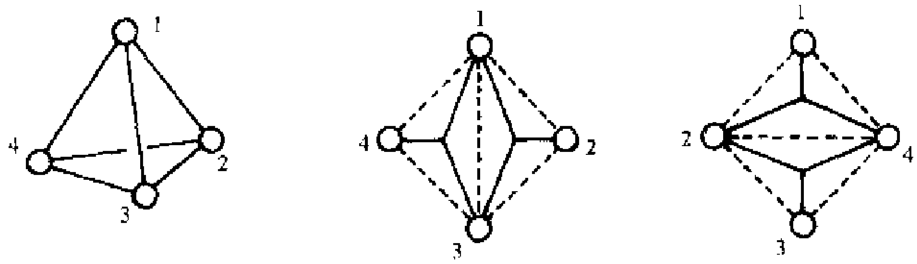
$Re_4(\mu_3\text{-}H)_4(CO)_{12}$ 的键价为 8,而四面体形骨干只有 6 条棱边。怎样理解 Re_4 中的键型呢?

用下面两种图象表达它的键型时，以(a)为好，因为在四面体面上有 μ_3-H 存在。

(a) 利用价键表达式以通过共振结构表示：



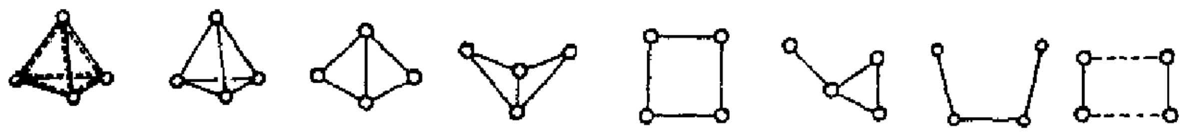
(b) 利用 $3c$-$2e$ 多中心键表示时，在 Re_4 骨干中有 4 个 3c-2e 的 ReReRe 键：



分子构型　　正面　　反面

表 16.3.2　四核过渡金属簇合物

簇合物	g	b	M—M /pm	M_4 骨干的结构式
$Re_4(\mu_3\text{-}H)_4(CO)_{12}$	56	8	6 个 $Re\overset{1.33}{=\!=}Re$，291	(a)
$Ir_4(CO)_{12}$	60	6	6 个 Ir—Ir，268	(b)
$Re_4(CO)_{16}^{2-}$	62	5	5 个 Re—Re，299	(c)
$Fe_4(CO)_{13}C$	62	5	5 个 Fe—Fe，263	(d)
$Co_4(CO)_{10}(\mu_4\text{-}S)_2$	64	4	4 个 Co—Co，254	(e)
$Re_4H_4(CO)_{15}^{2-}$	64	4	4 个 Re—Re，302	(f)
$Co_4(\mu_4\text{-}Te)_2(CO)_{11}$	66	3	3 个 Co—Co，262	(g)
$Co_4(CO)_4(\mu\text{-}SEt)_8$	68	2	2 个 Co—Co，250	(h)



(a)　(b)　(c)　(d)　(e)　(f)　(g)　(h)

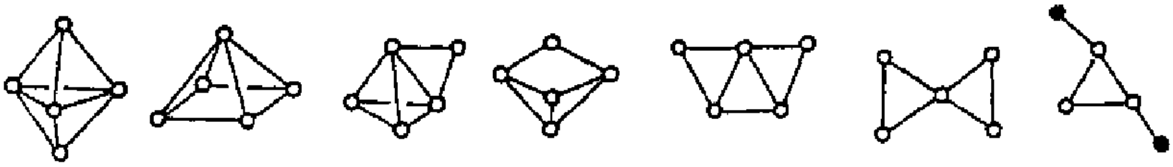
16.4　五核及五核以上过渡金属簇合物

16.4.1　五核过渡金属簇合物

若干五核过渡金属簇合物的实例列于表 16.4.1 中。在这些实例中，键价 b 的计算值正好等于簇合物金属骨干 M_n 中棱边的数目，这些棱边由 $2c$-$2e$ M—M 键构成。通常价电子数多的骨干 M_n 具有低的键价，这时骨干较为开放。对这系列数据进行核对，可了解 M_5 骨干出现多种构型的内在因素，不再逐个进行分析。

表 16.4.1 五核过渡金属簇合物

簇合物	g	b	棱边数目	图形
$Os_5(CO)_{16}$	72	9	9	(a)
$Fe_5C(CO)_{15}$	74	8	8	(b)
$Os_5H_2(CO)_{16}$	74	8	8	(c)
$Ru_5C(CO)_{15}H_2$	76	7	7	(d)
$Ru_5(CO)_{14}(NCCMe_3)_2$	76	7	7	(e)
$Os_5(CO)_{19}$	78	6	6	(f)
$Re_2Os_3H_2(CO)_{20}$	80	5	5	(g)



(a)　(b)　(c)　(d)　(e)　(f)　(g)

$Os_5(CO)_{16}$簇合物中Os_5的构型为三方双锥形，它和$B_5H_5^{2-}$的骨干的构型相同，键价都等于9。$Fe_5C(CO)_{15}$中Fe_5的构型为四方锥形，它和B_5H_9的骨干的构型相同，键价都等于8。但是构型相同的金属骨干M_n和硼原子骨干B_n由于用于成键的原子轨道数目不同，键型可能不同。因为在多面体硼烷中，每个B原子都键连一个B—H端键，只剩余3个原子轨道用于B_n骨干的成键。在多面体骨干的顶点上超过3个连接线的结构，必须形成多中心键，如图12.3.1(a)和图12.3.3(b)所示。在过渡金属骨干M_n中，由于价层轨道数的增多，金属原子既可以用2c-2e M—M单键，也可以用3c-2e多中心键。在表16.4.1中选择了前者。

一些具有76个价电子的五核过渡金属簇合物的M_5骨干的构型为三方双锥形，例如，$[Ni_5(CO)_{12}]^{2-}$，$[Ni_3Mo_2(CO)_{16}]^{2-}$，$Co_5(CO)_{11}(PMe_2)_3$和$[FeRh_4(CO)_{15}]^{2-}$等。它们比$Os_5(CO)_{16}$多4个价电子，键价减少2。它对M_5骨干几何构型有着明显的影响，使三方双锥沿着三重轴拉长，三重轴上两个顶点原子和赤道水平上三个原子的键由键价为1降为2/3，键减弱，键长增加。

簇合物$Os_5C(CO)_{14}(O_2CMe)I$为78个价电子的M_5簇，它的键价等于6。这个Os_5簇具有变形的、压扁的三方双锥构型，在赤道平面上3个Os原子之间相隔较远，彼此不成键。

16.4.2 六核过渡金属簇合物

表16.4.2列出一些六核过渡金属簇合物的键价和结构数据。前面三个有着不同的键价、但均为八面体构型，它们的成键形式已示于图16.1.2中，其情况如下：

$Mo_6Cl_{14}^{2-}$： $g=84$，$b=12$，12个2c-2e M—M键，

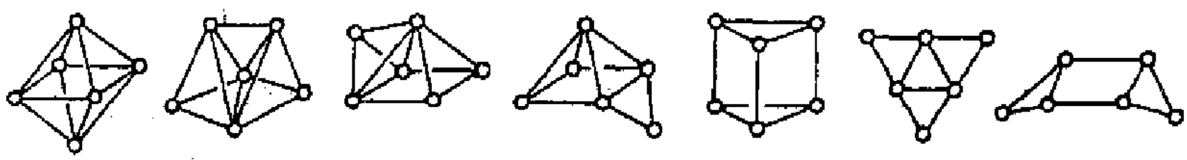
$Nb_6Cl_{18}^{4-}$： $g=76$，$b=16$，8个3c-2e MMM键

$Rh_6(CO)_{16}$： $g=86$，$b=11$，4个3c-2e MMM键和3个2c-2e M—M键。

表中其他簇合物的b值正好和M_n骨干多面体结构中棱边的数目相同，即b值等于M_n中的2c-2e M—M键的数目。由表的数据也可看出，随着M_n中价电子数增加，键价减少，它的几何构型趋于敞开。

表16.4.2　六核过渡金属簇合物

簇合物	g	b	棱边数目	图形
$Mo_6(\mu_3\text{-}Cl)_8Cl_6^{2-}$	84	12	12	(a)
$Nb_6(\mu_2\text{-}Cl)_{12}Cl_6^{4-}$	76	16	12	(a)
$Rh_6(CO)_{16}$	86	11	12	(a)
$Os_6(CO)_{18}$	84	12	12	(b)
$Os_6(CO)_{18}H_2$	86	11	11	(c)
$Os_6C(CO)_{16}(MeC\equiv CMe)$	88	10	10	(d)
$Rh_6C(CO)_{15}^{2-}$	90	9	9	(e)
$Os_6(CO)_{20}[P(OMe)_3]$	90	9	9	(f)
$Co_6(\mu_2\text{-}C_2)(\mu_4\text{-}S)(CO)_{14}$	92	8	8	(g)



(a)　(b)　(c)　(d)　(e)　(f)　(g)

16.4.3　六核以上过渡金属簇合物

表16.4.3中列出一些六核以上过渡金属簇合物。这些簇合物骨干 M_n 的结构示于图16.4.1中。

表16.4.3　若干六核以上过渡金属簇合物

簇合物	g	b	结构(图16.4.1中的序号)	说　明
$Os_7(CO)_{21}$	98	14	(a)	加帽八面体
$[Os_8(CO)_{22}]^{2-}$	110	17	(b)	对位-双加帽八面体
$[Rh_9P(CO)_{21}]^{2-}$	130	16	(c)	加帽四方反棱柱，和 B_9H_{13} 等键价
$[Rh_{10}P(CO)_{22}]^{-}$	142	19	(d)	双加帽四方反棱柱，和 $B_{10}H_{10}^{2-}$ 等键价
$[Rh_{11}(CO)_{23}]^{3-}$	148	25	(e)	3个共面八面体
$[Rh_{12}Sb(CO)_{27}]^{3-}$	170	23	(f)	三角二十面体，和 $B_{12}H_{12}^{2-}$ 等键价

当簇合物的金属原子数目增加时，簇合物骨干 M_n 的几何构型变得更为复杂。对它们结构的描述，常采用加帽或去帽多面体或用缩聚多面体的方法。例如在表16.4.3中，第一个和第二个簇合物分别用加帽八面体和双加帽八面体。对一个三角形面组成的多面体簇合物骨干加帽或去帽时，骨干的价电子计数要增加或减少12个。这是因为按18电子规则，当在一个三角形的面上加一过渡金属原子时，该原子和三角面上的原子将需要6个电子形成3个M—M键，所以骨干的价电子计数要增加18－6＝12个。例如$[Os_6(CO)_{18}]^{2-}$八面体具有 $g=86$，单加帽八面体$Os_7(CO)_{12}$的 $g=98$，而双加帽八面体$[Os_8(CO)_{22}]^{2-}$的 $g=110$。

$[Rh_{10}P(CO)_{22}]^-$金属原子簇骨干形成一个由三角形面组成的多面体，$g=142$，如图16.4.1(d)所示。除去1个顶点上的金属原子，得到$[Rh_9P(CO)_{21}]^{2-}$，骨干价电子数$g=142-12=130$。

通常，一个由三角形面组成的过渡金属原子簇骨干M_n，其价电子数目g可表达为：

$$g=(14n+2)\pm 12m \qquad (16.4.1)$$

式中m为加帽(+)或去帽(−)金属原子的数目。在16.1节中提到封闭式硼烷骨干应有$4n+2$个价电子，过渡金属原子比硼原子多5个d轨道，应增加10个价电子。

有关过渡金属簇合物的价电子数和结构间关联的经典例子示于图16.4.2中。图中用加帽和去帽的方法显示出一系列锇的簇合物的结构。

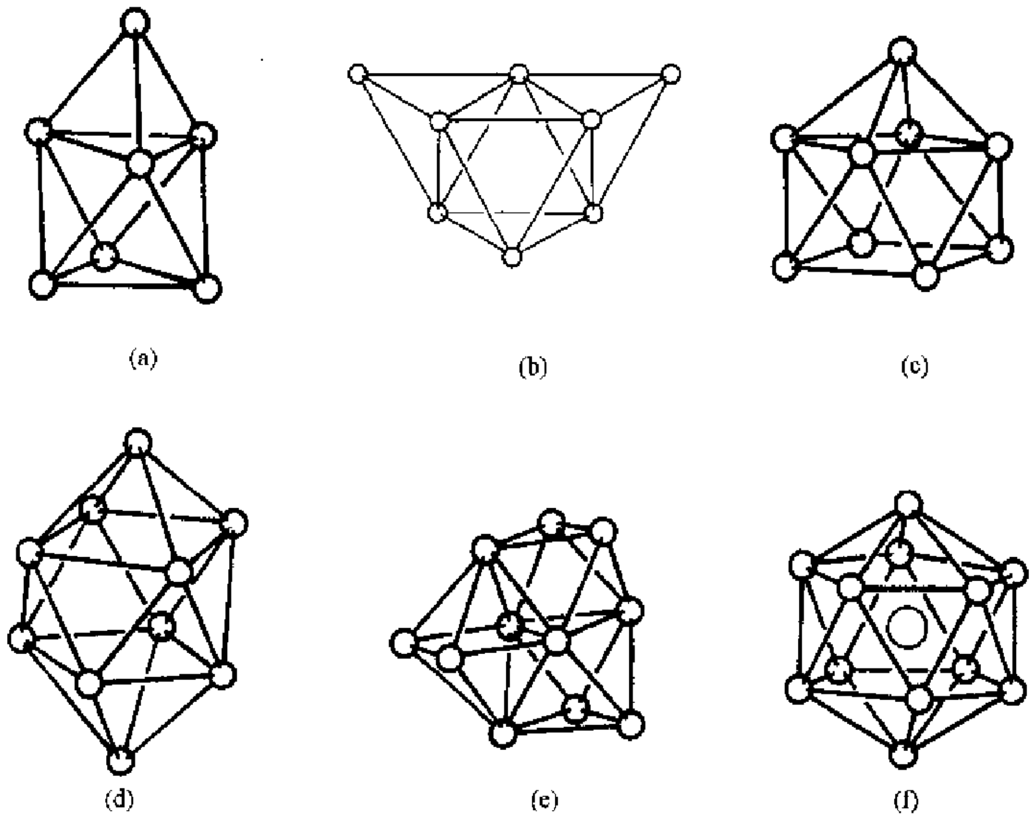


图16.4.1　过渡金属簇合物M_n骨干的结构

(a) $Os_7(CO)_{21}$；(b) $[Os_8(CO)_{22}]^{2-}$；(c) $[Rh_9P(CO)_{21}]^{2-}$；

(d) $[Rh_{10}P(CO)_{22}]^-$；(e) $[Rh_{11}(CO)_{23}]^{3-}$；(f) $[Rh_{12}Sb(CO)_{27}]^{3-}$

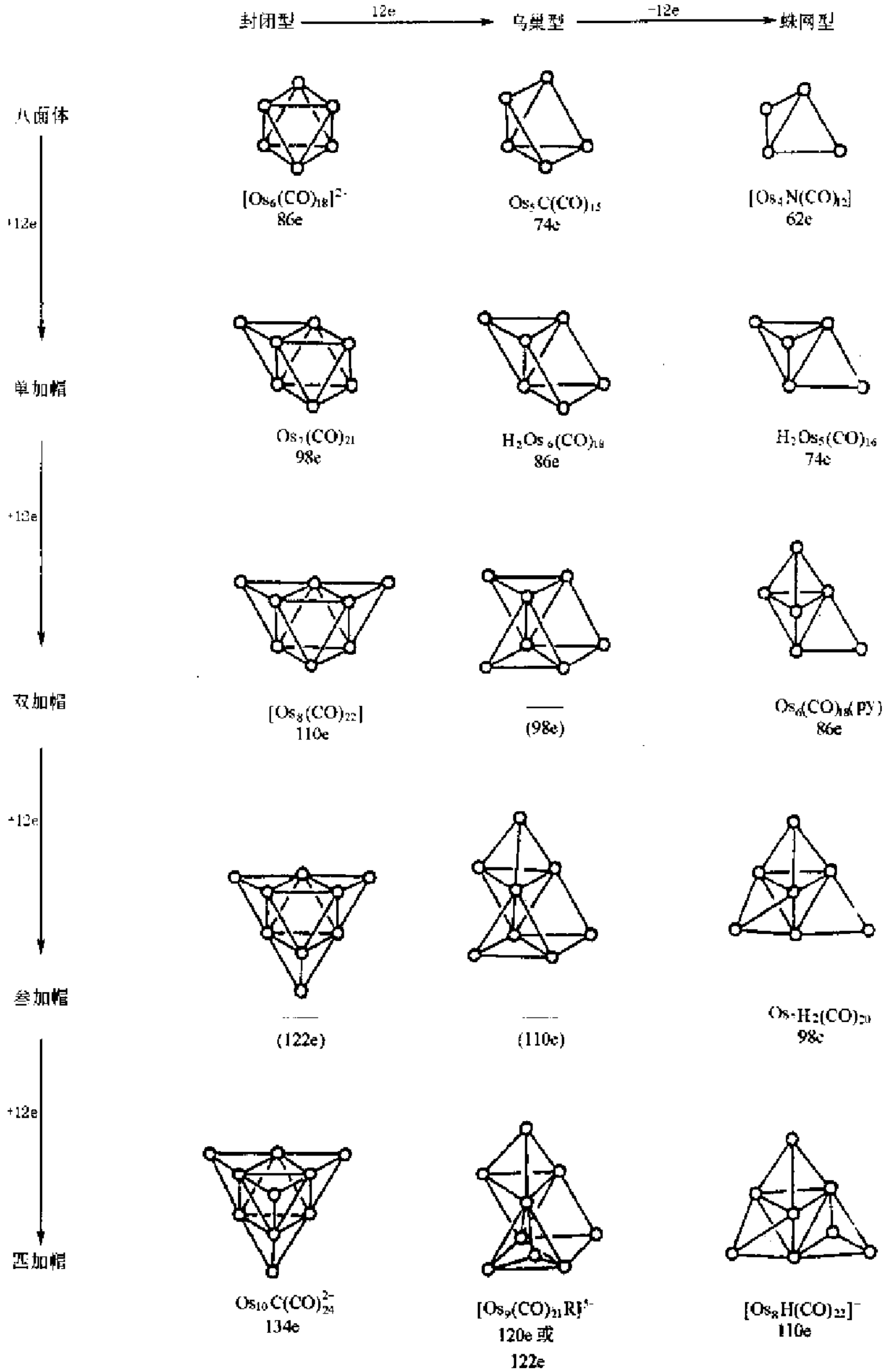


图16.4.2　一些锇的羰基簇合物的结构随价电子之增减而改变

16.5 等同键价和等同结构系列

一个由 n_1 个过渡金属原子和 n_2 个主族元素原子组成的簇合物的键价 b，可按下式计算：

$$b = (18n_1 + 8n_2 - g)/2 \tag{16.5.1}$$

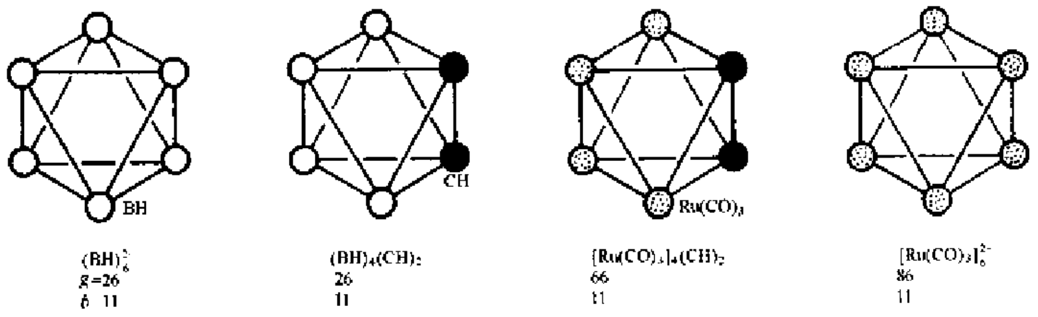


图16.5.1 $(BH)_6^{2-}$ 的等同键价和等同结构系列的结构

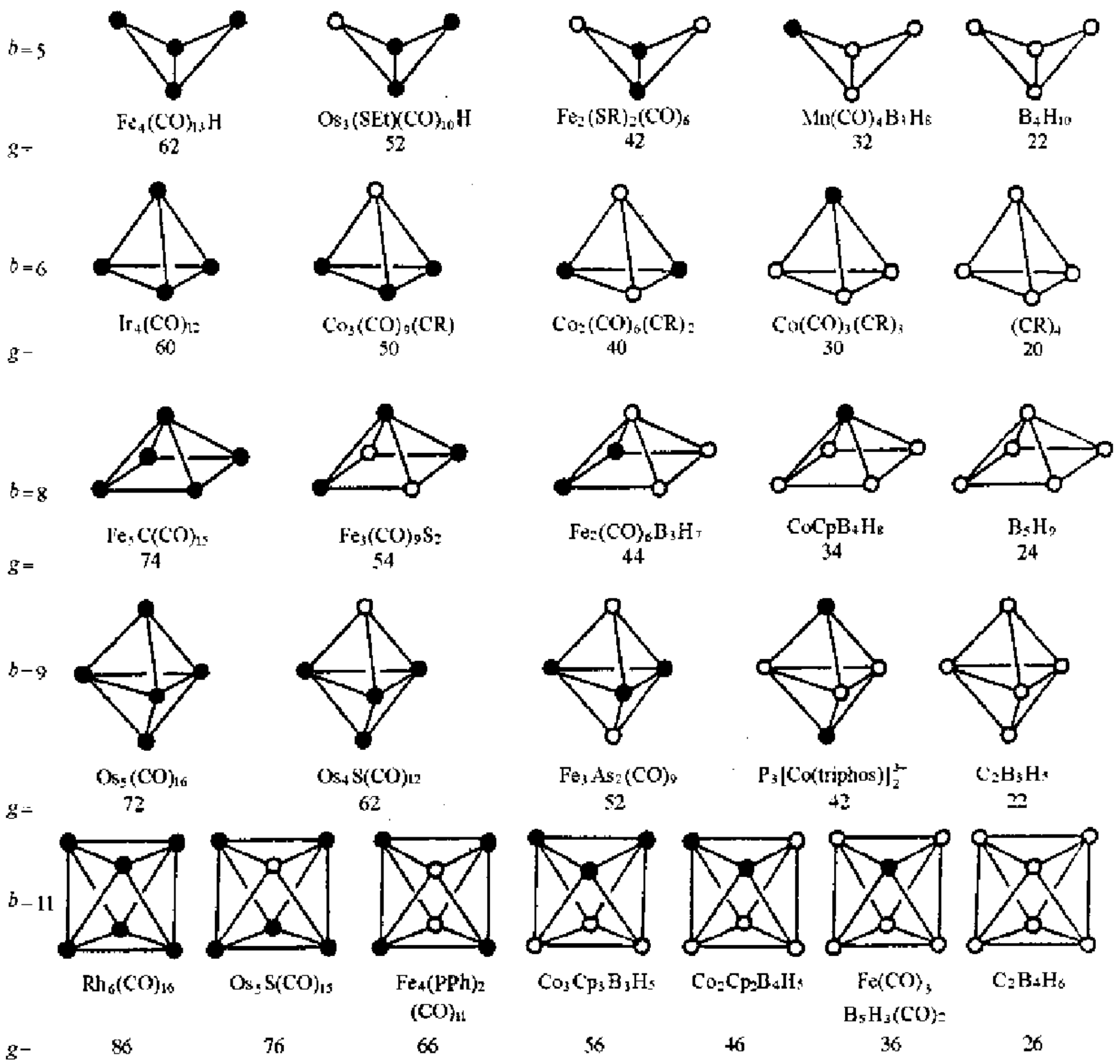


图16.5.2 五种由过渡金属元素和主族元素共同组成的等同键价和等同结构的簇合物

式中 g 是指由 n_1 个过渡金属原子和 n_2 个主族元素原子共同组成簇合物的骨干的价电子数。

当八面体形结构的 $B_6H_6^{2-}$[或写成 $(BH)_6^{2-}$]中的1个 BH 基团被1个 $(CH)^+$ 基团置换，g 值和 b 值都不改变，结构仍保持八面体构型。当1个(BH)基团被1个 $Ru(CO)_3$ 基团置换，g 值增加10[因 BH 基团加入簇合物骨干的价电子数目为4，而 $Ru(CO)_3$ 基团加入簇合物骨干的价电子数目为14(Ru 有8个电子，每个 CO 提供2个价电子，所以 $Ru(CO)_3$ 基团的价电子数为14)]，但键价 b 的数值保持不变。这些等键价基团的置换形成了等同键价和等同结构系列。图16.5.1示出 $(BH)_6^{2-}$，$(BH)_4(CH)_2$，$[Ru(CO)_3]_4(CH)_2$ 和 $[Ru(CO)_3]_6^{2-}$ 的结构。

将这种等同键价的置换关系，按同样的方法推广到其他体系，可得到更多的等同键价和等同结构系列，为了解簇合物的结构提供一种简单的方法。图16.5.2示出五种由过渡金属元素和主族元素共同组成的等同键价和等同结构的簇合物系列。

一个簇合物的空间构型是由它本身的电子因素和空间几何因素所决定，还要受到周围环境的各种条件的影响，它究竟是以什么样的构型存在出现，要通过实验测定才能真正了解。然而简单地计算一下它的键价，便能帮助对所研究的问题得到一定程度的理解。

16.6 金属-金属相互作用研究的新进展

近20多年来，对金属簇合物及金属线分子的研究，发现在许多这类分子中金属原子之间存在着不寻常的相互作用。本节简单地介绍其中的一些新进展。

16.6.1 亲金作用

亲金作用(aurophilicity 或 aurophilic attraction)是指在一价金的簇合物分子中，非键的 Au(I)原子之间的相互吸引作用。一价金离子具有封闭壳层的电子组态：

$$Au(I):[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^0$$

按常规，在分子中非键而带同类电荷的原子应互相推斥，但实际上在许多一价金的化合物分子中非键的金原子间的距离，要比金原子的范德华半径之和短很多，相互起了吸引作用，使由金原子相互结合的分子能量降低，稳定地存在。

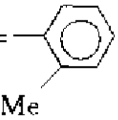
图16.6.1分别示出三个金的簇合物的结构。图(a)是 $O[AuP(o\text{-tol})_3]_3BF_4$ 晶体中正离子 $O[AuP(o\text{-tol})_3]_3^+$ 的图形，(o-tol =  ，邻甲苯)。由图可见，O 原子和3个 Au 原子通过共价配键连接，OAu_3 形成三角锥形结构。Au 原子呈近于直线型的二配位构型，一端和 O 原子相连，另一端和 $P(o\text{-tol})_3$ 配位体的 P 原子相连。在这结构中，3个 Au 原子互相呈吸引作用，使 Au…Au 间距离缩短，平均距离为308.6pm，远短于金的范德华半径和(2×166 pm = 332 pm)。

图16.6.1(b)示出簇合物 $S[AuP(o\text{-tol})_3]_4(ClO_4)_2$ 中，正离子 $S[AuP(o\text{-tol})_3]_4^{2+}$ 的结构，S 原子和4个金原子构成四方锥构型，每个 Au 原子接近直线形二配位，在这个结构中4个 Au 原子间的距离处在288.3～293.8pm 范围，平均值为293.0pm。4个 Au 原子近似构成一正方形，S 原子和平面垂直距离为130 pm。

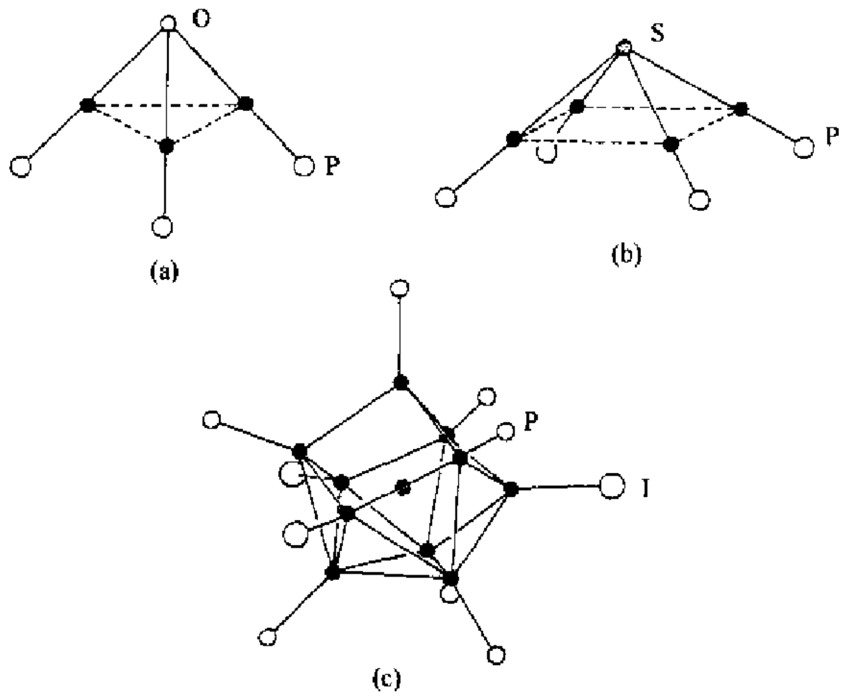


图16.6.1 几种金的簇合物分子的结构(黑球代表 Au 原子)

(a) $O[AuP(o\text{-tol})_3]_3^+$; (b) $S[AuP(o\text{-tol})_3]_4^{2+}$; (c) $Au_{11}I_3[P(p\text{-}FC_6H_4)_3]_7$

图16.6.1(c)示出簇合物分子 $Au_{11}I_3[P(p\text{-}FC_6H_4)_3]_7$中 $Au_{11}I_3P_7$核的结构，由图可见，有一个中心 Au 原子被周围10个 Au 原子包围，这10个 Au 原子形成不完整的三角二十面体(相当于缺两个顶角)。这周围的 Au 原子每个都接上一个配位体 I 原子或 $P(p\text{-}FC_6H_4)_3$。通过晶体结构测定，中心 Au 原子到周围10个 Au 原子的平均 Au⋯Au 距离为268 pm，而周围10个 Au 原子之间的平均距离为298 pm。

上述三个金的簇合物分子结构实例，以及其他许多一价金的簇合物的结构，例如四面体形结构的$[(AuL)_4(\mu_4\text{-}N)]^+$和$[(AuL)_4(\mu_4\text{-}O)]^{2+}$，三方双锥形结构的$[(AuL)_5(\mu_5\text{-}C)]^+$、$[(AuL)_5(\mu_5\text{-}N)]^{2+}$和$[(AuL)_5(\mu_5\text{-}P)]^{2+}$，八面体形结构的$[(AuL)_6(\mu_6\text{-}C)]^{2+}$和$[(AuL)_6(\mu_6\text{-}N)]^{3+}$，($L = PPh_3$或 PR_3)等结构中，Au⋯Au 的接触距离在270～330 pm 范围，其中很多距离比期望值要短，说明亲金现象普遍地在金的簇合物中出现。

为什么相邻的非键 Au(I)离子间不进行相互推斥，反而互相吸引，缩短彼此间的接触距离，出现亲金作用?现在对亲金作用的本质尚未清楚地了解。有一种观点认为亲金作用和金有着特殊显著的相对论效应有关(见2.4节，图2.4.5)，即 Au 原子的6*s* 轨道受相对论效应而收缩，能级降低，和5*d* 轨道一起形成能级相近的6个轨道的价层，这时 Au(I)离子的10个 *d* 电子分布在6个价层轨道上，不呈现闭壳层的结构。在合适条件下，出现互相吸引的亲金作用。理论计算考虑相对论效应亲金作用的强度约在30 kJ·mol^{-1}，和氢键强度相似。根据 Pyykkö 的理论研究，亲金作用的主因是电子相关作用(correlation effect)，辅以相对论作用，两者配合产生吸引力。

利用亲金作用，可将简单的金的化合物结合成复杂的低聚聚集体(oligomeric aggregates)。图16.6.2示出三个这类聚集体分子的结构：(a) $Au_5(mes)_5$，(b) $[LAuCl]_4$，L＝

$N(CH_2)_4CH_2$（哌啶）和(c) $[O(AuPPh_3)_3]_2$。

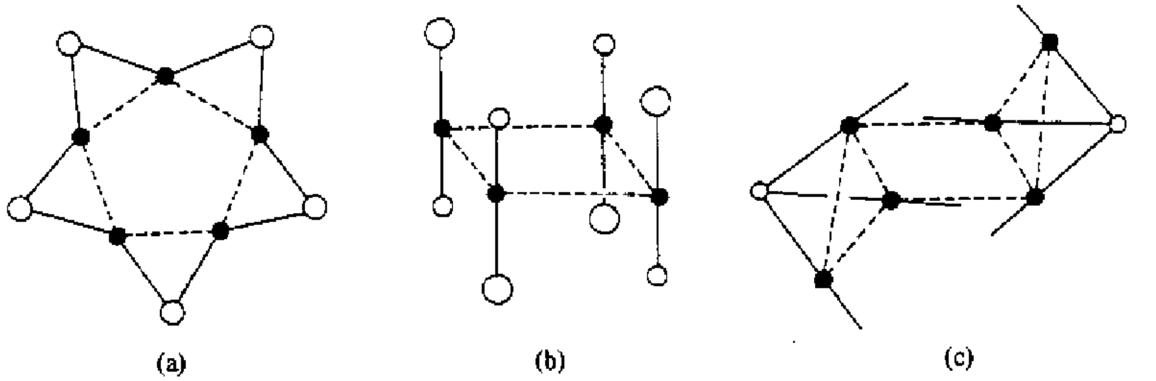
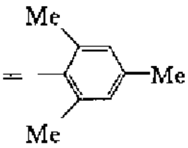


图16.6.2 金的聚集体分子的结构

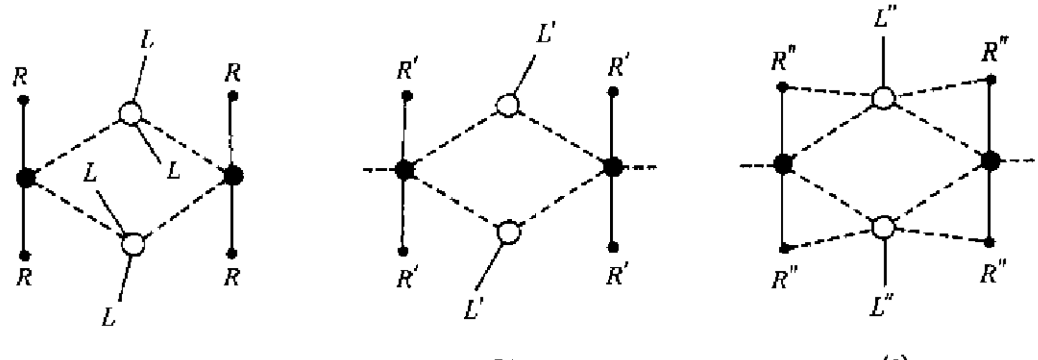


(a) $Au_5(mes)_5$, mes = ; (b) $[AuClL]_4$, L = $N(CH_2)_4CH_2$; (c) $[O(AuPPh_3)_3]_2$

16.6.2 亲银作用和混合金属络合物

和亲金作用相似，银簇合物中也存在亲银作用(agentophilicity)。在13.3节介绍乙炔银复盐包藏C_2^{2-}的银多面体结构时，就已展示出 Ag…Ag 之间的相互接触距离短于银原子范德华半径和(340 pm)的许多实例。在 $Ag_2C_2 \cdot 6AgNO_3$的$[C_2@Ag_8]$菱面体，Ag…Ag 距离为295～305 pm；在 $Ag_2C_2 \cdot 5.5AgNO_3 \cdot 0.5H_2O$ 的$[C_2@Ag_7]$加帽八面体的 Ag…Ag 距离为291～336 pm；$Ag_2C_2 \cdot 5AgNO_3$的$[C_2@Ag_7]$加帽三方柱体的 Ag…Ag 距离为271～336 pm；$Ag_2C_2 \cdot AgNO_3$的$[C_2@Ag_6]$八面体的 Ag…Ag 最短距离为292.5 pm 等。

利用亲银作用和亲金作用，可以形成一系列弱结合的混合金属簇合物，如图16.6.3所示：



(a)　　(b)　　(c)

图16.6.3 由金、银相亲作用结合产生的混合金属簇合物

（图中黑球代表 Au 原子，白球代表 Ag 原子）

(a) $[Au(CH_2PPh_2)_2]_2[Ag(OClO_3)_2]_2$；(b) $[Au(C_6F_5)]_2[Ag(C_6H_6)]_2$；(c) $[Au(C_6F_5)]_2[Ag(COMe_2)]_2$

图(a)：Au 的配位体 $R=CH_2PPh_2$，Ag 的配位体 $L=OClO_3$；

图(b)：Au 的配位体 $R'=C_6F_5$，Ag 的配位体 $L'=C_6H_6$(苯)；

图(c)：Au 的配位体 $R''=C_6F_5$，Ag 的配位体 $L''=COMe_2$(丙酮)。

这些混合金属簇合物正是依靠弱的金银相亲作用将它们结合在一起。

在制备混合金属簇合物时，亲金作用和亲银作用辅助金属键，共同促进多核簇合物的形成。图16.6.4示出几种由 Au 原子和 Ag 原子共同组成簇合物金属核心的结构。

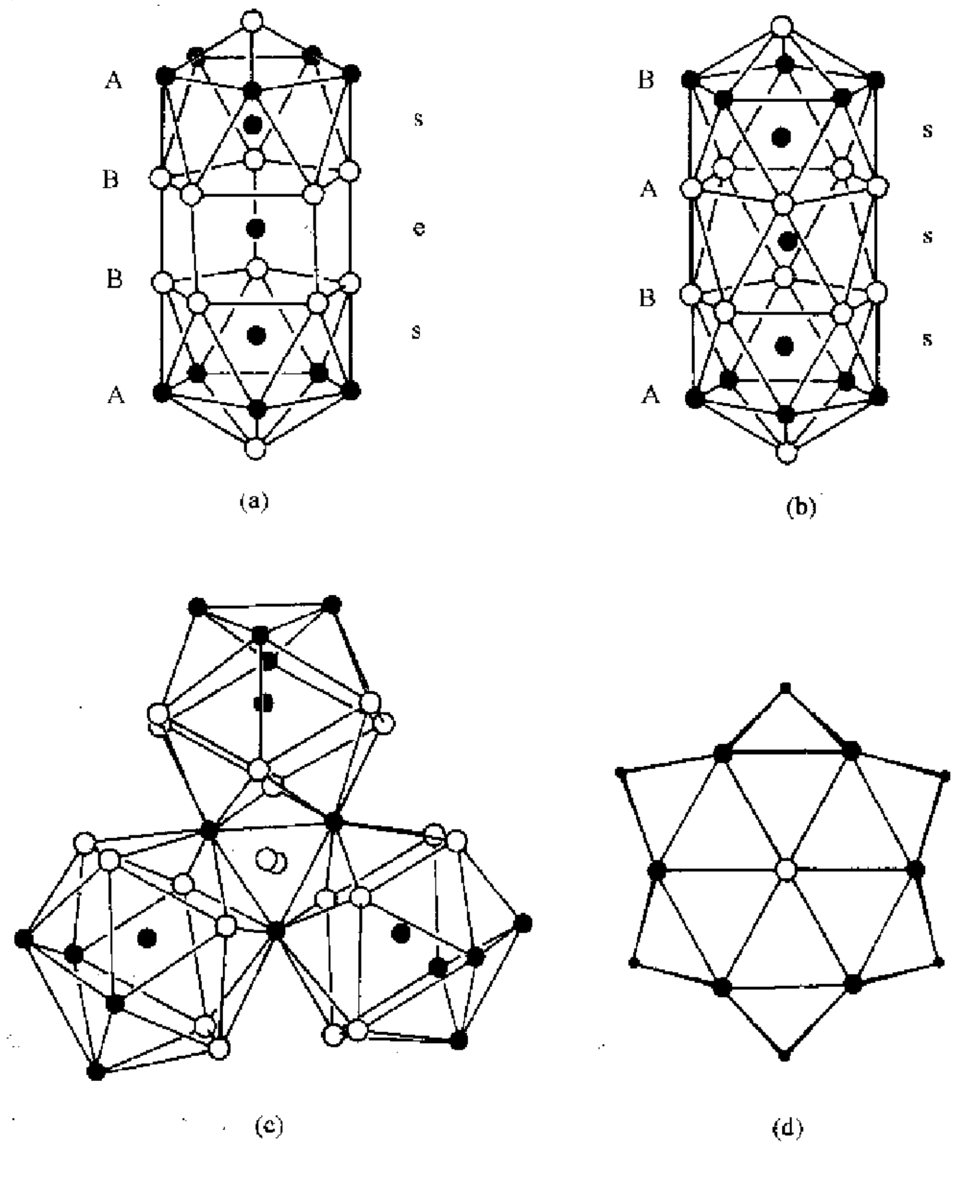


图16.6.4 混合金属簇合物的金属核心的结构

(图中黑球代表 Au 原子，白球代表 Ag 原子)

(a) $[(Ph_3P)_{10}Au_{13}Ag_{12}Br_8]SbF_6$中的$[Au_{13}Ag_{12}]$；

(b) $[(p\text{-}tol_3P)_{10}Au_{13}Ag_{12}Br_8]Br$ 中的$[Au_{13}Ag_{12}]$；

(c) $[(p\text{-}tol_3P)_{12}Au_{18}Ag_{20}Cl_{14}]$中的$[Au_{18}Ag_{20}]$；

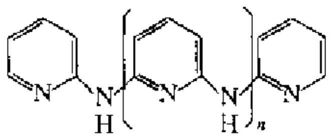
(d) $[Ag(AuC_6H_2(CHMe_2)_3)_6]CF_3SO_3$中的$[AgAu_6C_6]$

在图16.6.4中，(a)和(b)有着相同的组成，25个金属原子的排列，可看作带心的三角二十面体共用顶点连接而成。(a)中的结构特征为4个五元环采取 ses(staggered-eclipsed-staggered，交错-重叠-交错)构型，原子相对位置为 ABBA；(b)的结构特征为4个五元环采取 sss(交错-交错-交错)构型，原子相对位置为 BABA；(c)的结构可看作3个带心的三角二十面体各用一条边共顶点连接形成三角形，再在其中心上下加2个 Ag 原子；(d)的结构是 Au 原子围成六元环，Ag 和6个 Au 相连，Au 原子和 Ag 原子构成一个平面，3个桥联 C 原子偏上，3个偏下，和金属平面相距75 pm。

16.6.3 金属线分子

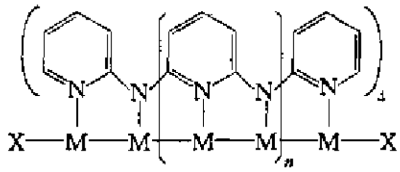
金属线分子或金属线络合物是指具有线性金属原子链的分子化合物。在分子中，部分或全部相邻的金属原子以成键距离相接触，存在金属-金属相互作用。

为了制备金属线分子常选用桥连配位体，其中线性寡聚配位体有多个配位点，同时和多个金属原子配位桥联，容易形成金属线分子。用寡聚吡啶胺(pyridylamine)作配位体制备二价金属线分子已获得较好成果。吡啶胺分子通式为：



$n=0$，Hdpa
$n=1$，H_2tpda
$n=2$，H_3teptra
$n=3$，H_4peptea

它的负离子能从上、下、前、后四个方向同时和金属结合形成金属线分子：



n	M(Ⅱ)
0	Cr，Ru，Co，Rh，Ni，Cu
1	Cr，Co，Ni
2	Cr，Ni
3	Cr，Ni

下面根据金属线分子的结构特点，从三方面分别加以叙述：

1. *金属原子均匀分布的金属线分子*

利用 Ni(Ⅱ)盐和吡啶胺分子反应，已制得 Ni 原子数从3(即上表中 $n=0$)到9(即上表中 $n=3$)的金属线分子，测定了它们的晶体结构。这些长度不同的金属线分子结构十分相似。图16.6.5示出[$Ni_9(\mu_9$-peptea$)_4Cl_2$]的结构[peptea＝pentapyridyltetramine，五吡啶四胺]。由图看出9个 Ni 原子分布在一条直线上，金属原子间的距离大致相同，相差不大。4条链形吡啶胺分子上的每个 N 原子都和 Ni 配位，每个 Ni 原子在垂直于金属线的平面上和4个 N 原子结合，呈平面四方形。因为在同一个吡啶胺分子中，相邻吡啶环上 β-氢原子间的空间阻碍，使吡啶胺分子绕金属线轴作螺旋状排布，所以从端基看，4个吡啶胺配位体绕轴呈八瓣排列。

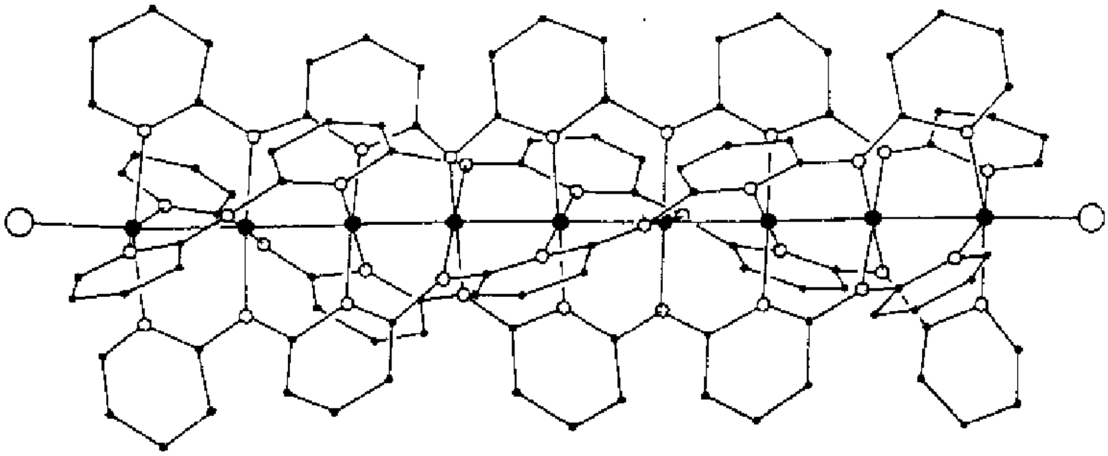


图16.6.5 $[Ni_9(\mu_9\text{-peptea})_4Cl_2]$分子的结构

(图中黑球代表 Ni 原子,大白球为 Cl 原子,小黑点为吡啶环上 C 原子,小白球为 N 原子)

根据晶体结构测定结果,Ni 原子数目分别为3,5,7,9的4种金属线分子中的 Ni—Ni 和 Ni—N 的距离,示于图16.6.6中。分子内金属线首尾对称,从中心向外, Ni—Ni 键长逐渐增加。Ni—N 键除端基一个特别长外,其他基本相似。

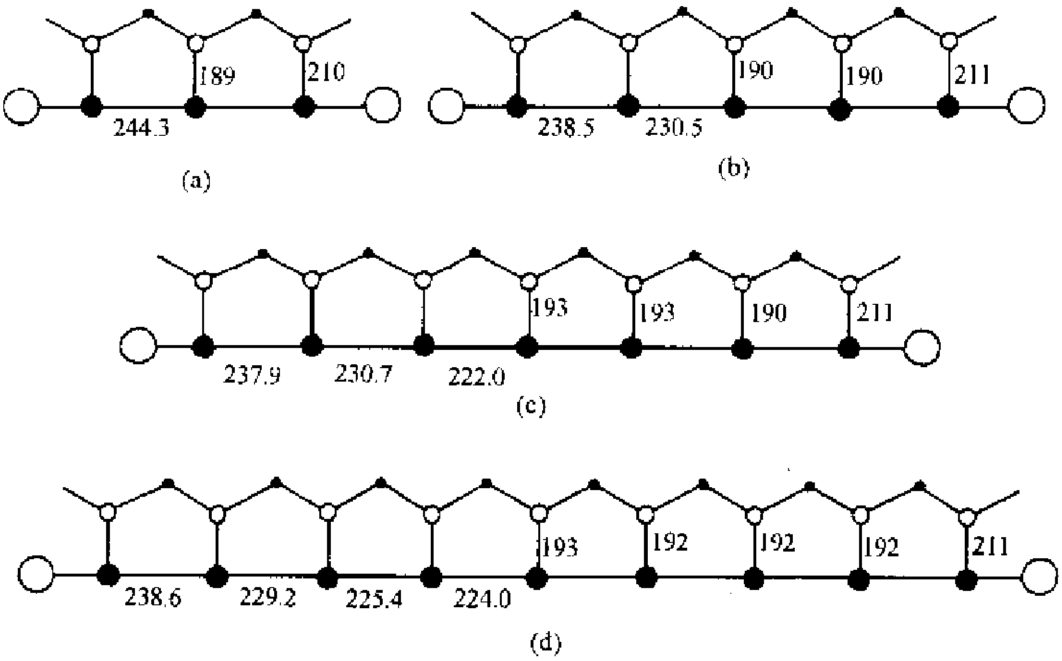


图16.6.6 金属镍线性分子中 Ni—Ni 和 Ni—N 的键长,单位为 pm

(a) 三镍线性分子; (b) 五镍线性分子;

(c) 七镍线性分子; (d) 九镍线性分子

2. 金属原子间距离长短交替的金属线分子

利用 Cr(Ⅱ)盐和吡啶胺分子反应，制得由5个 Cr 原子形成的金属线分子，通过对[Cr_5(tpda)$_4Cl_2$]$2Et_2O \cdot 4CHCl_3$晶体结构测定，发现在[Cr_5(tpda)$_4Cl_2$]分子中(tpda = tripyridyldiamine，三吡啶二胺)，Cr 原子间的距离长短交替地排列，首尾并不对称：短的 Cr—Cr 间距离为187～196 pm，相当于Cr$\equiv$Cr四重键；长的距离为260 pm，Cr…Cr 间不成键，如图16.6.7所示。

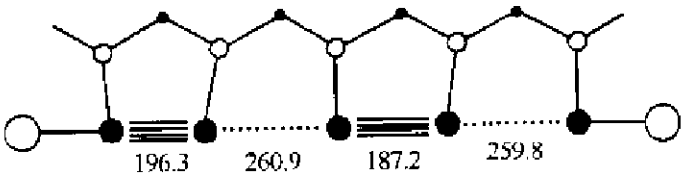
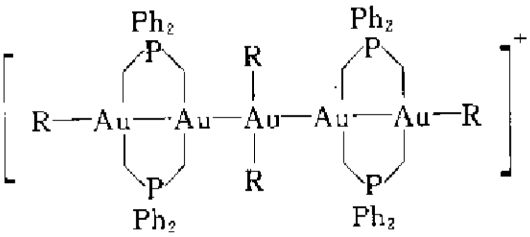


图16.6.7 Cr_5(tpda)$_4Cl_2$分子的结构(键长单位为 pm)

(图中大黑球代表 Cr，小黑球代表 C，大白球代表 Cl，小白球代表 N)

3. 混合价态的金属线分子

图16.6.8示出两个金的金属线分子的结构。图(a)的组成为：



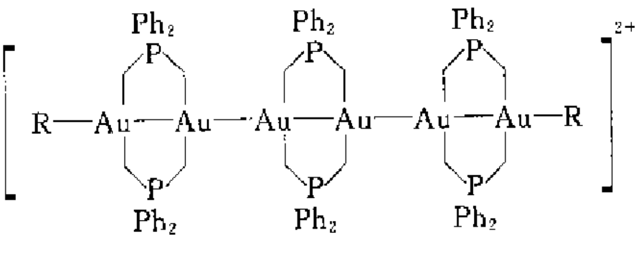
$(AuR_4)^-$，R=C_6F_5

晶体中正离子的结构示于图16.6.8(a)。由图可见，Au—Au 间的距离由内向外缩短，根据理论计算，Au 的价态为：

Au(Ⅱ)—Au(Ⅰ)—Au(Ⅰ)—Au(Ⅰ)—Au(Ⅱ)

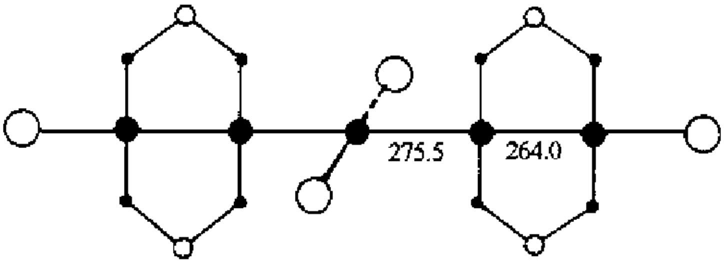
所以中心的金为[$Au(C_6F_5)_2$]$^-$单元，它作为电子给体提供电子给两边的二核金正离子。

图16.6.8(b)的组成为：

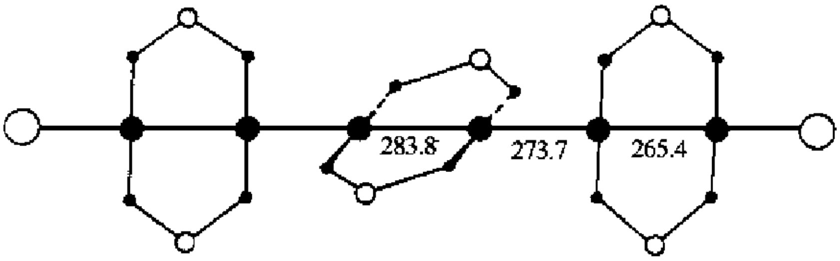


$(ClO_4^-)_2$，R=$C_6F_3H_2$

晶体中正离子的结构示于图16.6.8(b)，和上图一样，Au—Au 间的距离由内向外逐步缩短。根据理论计算，金的价态分布为：Au(Ⅲ)—Au(Ⅰ)—Au(Ⅰ)—Au(Ⅰ)—Au(Ⅰ)—Au(Ⅲ)。



(a)



(b)

图16.6.8 混合价态的金属线分子的结构(键长单位为 pm)
(大黑球代表 Au 原子,小黑球代表 C 原子,大白球代表 R 基团,小白球代表 PPh_2中的 P 原子)

参 考 文 献

[1] Braunstein P, Oro L A, and Raithby PR (ed). *Metal Cluster in Chemistry*;
Vol 1: *Molecular Metal Clusters*;
Vol 2: *Catalysis and Dynamics and Physical Properties*;
Vol 3: *Nanomaterials and Solid State Chemistry*.
New York: Wiley-VCH, 1999

[2] Cotton F A, Wilkinson G, Murillo C A, and Bochmann M. *Advanced Inorganic Chemistry*. 6th ed. New York: Wiley, 1999

[3] Chisholm M H(ed). *Early Transition Metal Clusters with π-Donor Ligards*. New York; VCH, 1995

[4] Mingos D M P, and Wales D J. *Introduction to Cluster Chemistry*, Englewood Clifts, NJ: Prentice-Hall, 1990

[5] Cotton F A, and Walton R A. *Multiple Bonds between Metal Atoms*. 2nd ed. New York: Oxford Universtiy Press, 1993

[6] Purchnik F P, *Organometallic Chemistry of the Transition Elements*. New York: Plenum Press, 1990

[7] Fehlner T P (ed). *Inorganometallic Chemistry*, New York: Plenum Press, 1992

[8] Pyykkö P. "*Strong Closed-Shell Interaction in Inorganic Chemistry*". *Chem Rev*. **97**, 579～636 (1997)

[9] Kaltsoyannis N. "*Relativistic Effects in Inorganic and Organometallic Chemistry*". *J Chem Soc*, *Dalton Trans*. 1～11(1997)

[10] Teo B K, Zhang H, and Shi X. "*Clusters of Clusters: Coining Coinage Metal Clusters*" in Welch

A J, and Chapman S K (eds). *The Chemistry of the Copper and Zinc Triads*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1993

[11] Peng S-M, Wang C-C, Jang Y L, Chen Y-H, Li F-Y, Mou C-Y, and Leung M K. "*One-Dimension Metal String Complexes*". *J Magnetism and Magnetic Materials*. **209**, 80~83(2000)

[12] Shriver D F, Kaesz H D, and Adams R D(eds). *The Chemistry of Metal Cluster Complexes*. New York: VCH, 1990

[13] Lu J-X (ed). *Some New Aspects of Transition-Metal Cluster Chemistry*. Beijing/New York: Science Press, 2000

[14] Collman J P, Boulatov R, and Jameson G B. "*The First Quadrupole Bond Between Elements of Different Groups*". *Angew Chem Int Ed Engl*. **40**, 1271~1274(2001)

[15] 周公度。"键价和分子几何学。" 大学化学，**11**(1)，9~18(1996)

无机化学书籍推介

(a) 无机化学教科书

Wulfberg G. *Inorganic Chemistry.* Sausalito, CA: University Science Books, 2000

Rayner-Canham G. *Descriptive Inorganic Chemistry.* 2nd ed. New York: Freeman, 2000

Shriver D F, and Atkins P W. *Inorganic Chemistry.* 3rd ed. New York: Freeman, 1999

Mingos D M P. *Essential Trends in Inorganic Chemistry.* Oxford: Oxford University Press, 1998

Mingos D M P. *Essentials of Inorganic Chemistry.* Vol 1~2. Oxford: Oxford University Press, 1995

Miessler G L, and Tarr D A. *Inorganic Chemistry.* 2nd ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1998

Mackay K M, Mackay R M, and Henderson W. *Introduction to Modern Inorganic Chemistry.* 5th ed. London: Blackie, 1996

King R B. *Inorganic Chemistry of Main Group Elements.* New York: VCH, 1995

Douglas B E, McDaniel D H, and Alexander J J. *Concepts and Models of Inorganic Chemistry.* 3rd ed. New York: Wiley, 1994

Porterfield W W. *Inorganic Chemistry: A Unified Approach.* 2nd ed. San Diego: Academic Press, 1993

Huheey J E, Keiter E A, and Keiter R L. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity.* 4th ed. New York: Harper Collins, 1993

Bowser J R. *Inorganic Chemistry.* Pacific Grove: Brooks/Cole, 1993

Sharpe A G. *Inorganic Chemistry.* 3rd ed. Harlow, Essex: Longman, 1992

Jolly W L. *Modern Inorganic Chemistry.* 2nd ed. New York: McGraw-Hill, 1991

Purcell K F, and Kotz J C. *Inorganic Chemistry.* Philadelphia: Saunders, 1977

Swaddle T W. *Inorganic Chemistry: An Industrial and Environmental Perspective.* San Diego: Academic Press, 1997

Rodgers G E. *Introduction to Coordination, Solid State, and Descriptive Inorganic Chemistry.* New York: McGraw-Hill, 1994

Constable E C. *Metals and Ligand Reactivity.* Weinheim: VCH, 1995

van der Put P J. *The Inorganic Chemistry of Materials: How to Make Things out of Elements.* New York: Plenum, 1998

Interrante L V, and Hampden-Smith M L. *Chemistry of Advanced Materials.* New York: Wiley-VCH, 1998

Lima-de-Faria J. *Structural Mineralogy: An Introduction.* Dordrecht: Kluwer, 1994

Lippard S J, and Berg J M. *Principles of Bioinorganic Chemistry.* Mill Valley, CA: University Science Books, 1994

Cowan J A: *Inorganic Biochemistry: An Introduction.* 2nd ed. New York: Wiley-VCH, 1997

Fraústo da Silva J J R, and Williams R J P. *The Biological Chemistry of the Elements: The Inorganic Chemistry of Life.* Oxford: Clarendon Press, 1991

Williams R J P, and Fraústo da Silva J J R (eds). *The Natural Selection of the Chemical Elements: The Environment and Life's Chemistry.* Oxford: Oxford University Press, 1996

Mingos D M P, and Wales D J. *Introduction to Cluster Chemistry.* Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1990

Shriver D F, Kaesz H D, and Adams R D (eds). *The Chemistry of Metal Cluster Complexes*. New York: VCH, 1990

Crabtree R H. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*. 3rd ed. New York: Wiley, 2001

Taylor R. *Lecture Notes on Fullerene Chemistry: A Handbook for Chemists*. London: Imperial College Press, 1999

Wilkins R G. *Kinetics and Mechanisms of Reactions of Transition Metal Complexes*. Weinheim: VCH, 1991

Atwood J D. *Inorganic and Organometallic Reaction Mechanisms*. 2nd ed. New York: VCH 1997

Tobe M L, and Burgess J. *Inorganic Reaction Mechanisms*. Harlow, Essex: Longman, 1999

Kettle S F A. *Physical Inorganic Chemistry: A Coordination Chemistry Approach*. Oxford: Spektrum, 1996

Atwood J L, and Steed J W. *Supramolecular Chemistry*. Chichester: Wiley, 2000

Haiduc I, and Edelmann F T (eds). *Supramolecular Organometallic Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH, 1999

Schneider H-J, and Yatsimirsky A. *Principles and Methods in Supramolecular Chemistry*. Chichester: Wiley, 2000

游效曾。配位化合物的结构和性质。北京:科学出版社,1992

(b) 合成方法与结构测定

Woolins J D (ed). *Inorganic Experiments*. New York: VCH, 1994

Tanaka J, and Suib S L. *Experimental Methods in Inorganic Chemistry*. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1999

Girolami G, Rauchfuss T, and Angelici R. *Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry: A Laboratory Manual*. 3rd ed. Sausalito, CA: University Science Books, 1999

Davies J A, Hochensmith C M, Kukushkin V Yu, and Kukushkin Yu N. *Synthetic Inorganic Chemistry: Principles and Practice*. Singapore: World Scientific, 1996

Garnovskii A D, and Kharisov B I (eds). *Direct Synthesis of Coordination and Organometallic Compounds*. Lausanne: Elsevier, 1999

Rao C N R. *Chemical Approaches to the Synthesis of Inorganic Materials*. New York: Wiley, 1994

Komiya S (ed). *Synthesis of Organometallic Compounds: A Practical Guide*. Chichester: Wiley, 1997

Herrmann W A (ed). *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Compounds*. Vols 1~7. Stuttgart: Georg Thieme, 1996-1999

Cheetham A K, and Day P (eds). *Solid State Chemistry: Techniques*. New York: Oxford University Press, 1987

Cheetham A K, and Day P (eds). *Solid State Chemistry: Compounds*. New York: Oxford University Press, 1991

Occelli M L, and Kessler H (eds). *Synthesis of Porous Materials: Zeolites, Clays, and Nanostructures*. New York: Marcel Dekker, 1997

Karge H G, and Weitkamp J (eds). *Molecular Sieves: Science and Technology*. Vol 1: *Synthesis*, 1998; Vol 2: *Structures and Structure Determination*, 1999. Berlin: Springer-Verlag

Drago R S. *Physical Methods for Chemists*. 2nd ed. Fort Worth: Saunders, 1992

Ebsworth E A B, Rankin D W H, and Cradock S. *Structural Methods in Inorganic Chemistry*. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 1991

Ferraro J R, and Nakamoto K. *Introductory Raman Spectroscopy*. Boston: Academic ress, 1994

Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 5th ed. Part A: *Theory and Applications in Inorganic Chemistry*; Part B: *Applications in Coordination, Organometallic,*

and Bioinorganic Chemistry. New York: Wiley, 1997

Bersuker I. *Electronic Structure and Properties of Transition Metal Complexes*. New York: Wiley, 1996

Bernath P F. *Spectra of Atoms and Molecules*. New York: Oxford University Press, 1995

Barr T L. *Modern ESCA: the Principles and Practice of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Boca Raton: CRC Press, 1994

Schmidt V. *Electron Spectrometry of Atoms Using Synchrotron Radiation*. Cambridge: Cambridge University Press, 1997

Solomon E I, and Lever A B P (eds). *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy*. Vol 1: *Methodology*; Vol 2: *Applications and Case Studies*. New York: Wiley, 1999

Giacovazzo C (ed). *Fundamentals of Crystallography*. Oxford: Oxford University Press, 1992

Clegg W. *Crystal Structure Determination*. Oxford: Oxford University Press, 1998

Massa W. *Crystal Structure Determination*. Berlin: Springer-Verlag, 2000

Ladd M F C, and Palmer R A. *Structure Determination by X-Ray Crystallography*. 3rd ed. New York: Plenum, 1993

Glusker J P, and. Trueblood K N. *Crystal Structure Analysis: A Primer*. 2nd ed. New York: Oxford University Press, 1985

Glusker J P, Lewis M, and Rossi M. *Crystal Structure Analysis for Chemists and Biologists*. New York: VCH, 1994

Dunitz J D. *X-Ray Analysis and the Structure of Organic Molecules*. 2nd ed; corrected reprint. Weinheim: VCH, 1995

Coppens P. *X-Ray Charge Densities and Chemical Bonding*. Oxford: Oxford University Press, 1997

Wilson C C. *Single Crystal Neutron Diffraction from Molecular Materials*. Singapore: World Scientific, 2000

Burns G, and Glazer A M. *Space Groups for Solid State Scientists*. 2nd ed. Boston: Academic Press, 1990

王仁卉,郭可信。晶体的对称群。北京:科学出版社,1992

周公度,郭可信。晶体和准晶体的衍射。北京:北京大学出版社,1999

(c) 化学键

Pauling L. *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry*. 3rd ed. Ithaca NY: Cornell University Press, 1960

McWeeny R. *Coulson's Valence*. 3rd ed. Oxford: Oxford University Press, 1979

Richards W G, and Scott P R. *Energy Levels in Atoms and Molecules*. Oxford University Press, 1994

Berry R S, Rice S A, and Ross J. *Physical Chemistry*. 2nd ed. New York: Oxford University Press, 2000

Gillespie R J, and Popelier P L A. *Chemical Bonding and Molecular Geometry: from Lewis to Electron Densities*. Oxford: Oxford University Press, 2001

Lalanne L R. *Electronic Structure and Chemical Bonding*. Singapore: World Scientific, 1996

Alcock N W. *Bonding and Structure: Structural Principles in Inorganic and Organic Chemistry*. Chichester: Ellis Horwood, 1990

Gil V M S. *Orbitals in Chemistry: A Modern Guide for Students*. Cambridge: Cambridge University Press, 2000

Jean Y, Volatron F, and Burdett J. *An Introduction to Molecular Orbitals*. New York: Oxford University Press, 1993

Gimarc B M. *Molecular Structure and Bonding: The Qualitative Molecular Orbital Approach*. New York: Academic Press, 1979.

Verkade J G. *A Pictorial Approach to Molecular Bonding and Vibrations*. 2nd ed. New York: Springer-Verlag, 1997
Albright T A, Burdett J K, and Whangbo M-H. *Orbital Interactions in Chemistry*. New York: Wiley, 1985
Rauk A. *Orbital Interaction Theory of Organic Chemistry*. 2nd ed. New York: Wiley, 2001
Burdett J K. *Molecular Shapes: Theoretical Models of Inorganic Chemistry*. New York: Wiley, 1980
Cotton F A, and Walton R A. *Multiple Bonds Between Metal Atoms*. 2nd ed. Oxford: Clarendon Press, 1993
Burdett J K. *Chemical Bonds: A Dialog*. Chichester: Wiley, 1997
Burdett J K. *Chemical Bonding in Solids*. New York: Oxford University Press, 1995
Pettifor D G. *Bonding and Structure of Molecules and Solids*. New York: Clarendon Press, 1995
Ratner M A, and Schatz G C. *Introduction to Quantum Mechanics in Chemistry*. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 2001
McWeeny R. *Methods of Molecular Quantum Mechanics*. 2nd ed. London: Academic Press, 1992
Atkins P W, and Friedman R S. *Molecular Quantum Mechanics*. 3rd ed. New York: Oxford University Press, 1997
Atkins P W. *Quanta: A Handbook of Concepts*. 2nd ed. Oxford: Oxford University Press, 1991
Fitts D D. *Principles of Quantum Mechanics: As Applied to Chemistry and Chemical Physics*. Cambridge: Cambridge University Press, 1999
Simons J, and Nicholls J. *Quantum Mechanics in Chemistry*. New York: Oxford University Press, 1997
Lowe J P. *Quantum Chemistry*. 2nd ed. San Diego, CA: Academic Press, 1993
Levine I N. *Quantum Chemistry*. 5th ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 2000
Veszprémi T, and Fehér M. *Quantum Chemistry: Fundamentals to Applications*. New York: Kluwer/Plenum, 1999
Öhrn, Y. *Elements of Molecular Symmetry*. New York: Wiley, 2000
Carter R L. *Molecular Symmetry and Group Theory*. New York: Wiley, 1998
Cotton F A. *Chemical Applications of Group Theory*. 3rd ed. New York: Wiley, 1990
Douglas B E, and Hollingsworth C A. *Symmetry in Bonding and Spectra: An Introduction*. Orlando: Academic Press, 1985
Harris, D C, and Bertolucci M D. *Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*. New York: Oxford University Press, 1978
Kettle S F A. *Symmetry and Structure: Readable Group Theory for Chemists*. 2nd ed. Chichester: Wiley, 1995
Ladd M F C. *Symmetry and Group Theory in Chemistry*. Chichester: Ellis Horwood, 1998
Bishop D M. *Group Theory and Chemistry*. Oxford: Clarendon Press, 1973
Tsukerblat B S. *Group Theory in Chemistry and Spectroscopy: A Simple Guide to Advanced Usage*. London: Academic Press, 1994
Kim S K. *Group Theoretical Methods and Applications to Molecules and Crystals*. Cambridge: Cambridge University Press, 1999
高松，陈志达，黎乐民。分子对称性群。北京：北京大学出版社，1996
徐光宪，王祥云。物质结构，第二版。北京：高等教育出版社，1987
周公度，段连运。结构化学基础，第二版。北京：北京大学出版社，1995
周公度。结构和物性：化学原理的应用，第二版。北京：高等教育出版社，2000
江元生。结构化学。北京：高等教育出版社，1997

(d) 参考书籍

Cotton F A, Wilkinson G, Murillo C A, and Bochmann M. *Advanced Inorganic Chemistry*. 6th ed. New York: Wiley, 1999

Greenwood N N, and Earnshaw A. *Chemistry of the Elements*. 2nd ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1997

Reedijk J, and Bouwman E (eds). *Bioinorganic Catalysis*. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1999

Wilkinson G, Gillard R D, and McCleverty J A (eds). *Comprehensive Coordination Chemistry*. Vols 1~5. Oxford: Pergamon, 1987

Abel A W, Stone F G A, and Wilkinson G (eds). *Comprehensive Organometallic Chemistry II*. Vols 1~7. Oxford: Pergamon, 1995

Atwood J L, Davies J E D, MacNicol D D, and Vögtle (eds). *Comprehensive Supramolecular Chemistry*. Vols 1~11. Oxford: Pergamon, 1996

Leigh G J (ed). *Nomenclature of Inorganic Chemistry*. Oxford: Blackwell, 1990

Block B P, Powell, W H and Fernelius W C. *Inorganic Chemical Nomenclature: Principles and Practice*. Washington DC: American Chemical Society, 1990

Emsley J. *The Elements*. 3rd ed. Oxford: Oxford University Press, 1998

Sangeeta D. *Inorganic Materials Chemistry Desk Reference*. Boca Raton: CRC Press, 1997

King R B (ed). *The Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. NewYork: Wiley, 1994

Kirk-Othmer Enclopedia of Chemical Technology. 4th ed. Vols 1~14, Supplement, and Index. New York: Wiley, 1998

Büchel K H, Moretto H-H, and Woditsch P. *Industrial Inorganic Chemistry*. 2nd ed. New York: VCH, 2000

Ullmann's Enclopedia of Industrial Chemistry. 5th ed. Vols A1~A28: *Alphabetically Arranged Articles*; Vols B1~B8: *Basic Knowledge*. Weinheim: VCH, 1994

Maksić Z B (eds). *Theoretical Models of Chemical Bonding*. Part 1: *Atomic Hypothesis and the Concept of Molecular Structure*, 1990; Part 2: *The Concept of the Chemical Bond*, 1990; Part 3: *Molecular Spectroscopy, Electronic Structure and Intramolecular Interactions*, 1991; Part 4: *Theoretical Treatment of Large Molecules and Their Interactions*, 1991. Berlin: Springer-Verlag

Jeffrey G A, and Saenger W. *Hydrogen Bonding in Biological Structures*. Berlin: Springer-Verlag, 1991

Desiraju G R, and Steiner T. *The Weak Hydrogen Bond In Structural Chemistry and Biology*. Oxford: Oxford University Press, 1999

Domenicano A, and Hargittai I (eds). *Accurate Molecular Structures: Their Determination and Importance*. Oxford: Oxford University Press, 1992

Kuchitsu K (ed). *Structure of Free Polyatomic Molecules: Basic Data*. Berlin: Springer-Verlag, 1998

Hargittai M, and Hargittai I. *The Molecular Geometries of Coordination Compounds in the Vapour Phase*. New York: Elsevier Scientific Pub. Co., 1977

Braunstein P, Oro L A, and Raithby P R (eds). *Metal Clusters in Chemistry*. Vol 1: *Molecular Metal Clusters*; Vol 2: *Catalysis and Dynamics and Physical Properties of Metal Clusters*; Vol 3: *Nanomaterials and Solid State Cluster Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH, 1999

Togni A, and Halterman R L (eds). *Metallocenes: Synthesis, Reactivity, Applications*. Vol 1~2. Weinheim: Wiley-VCH, 1998

Thomas J M, and Thomas W J. *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*. Weinheim: VCH, 1997

Adams R D, and Cotton F A (eds). *Catalysis by Di- and Polynuclear Metal Cluster Complexes*. New York:

Wiley-VCH, 1998

Lu J-X (ed). *Some New Aspects of Transition-Metal Cluster Chemistry*. Beijing: Science Press, 2000

Sauvage J-P (ed). *Transition Metals in Supramolecular Chemistry*. Chichester: Wiley, 1999

Rao C N R, and Gopalakrishnan J. *New Directions in Solid State Chemistry*. Cambridge: Cambridge University Press, 1997

Hyde B G, and Andersson S. *Inorganic Crystal Structures*. New York: Wiley, 1989

Szostak R. *Handbook of Molecular Sieves*. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992

Meier W M, and Olson D H. *Atlas of Zeolite Structure Types*. 2nd ed. London: Butterworths, 1987

Wells A F. *Structural Inorganic Chemistry*. 5th ed. Oxford: Oxford University Press, 1984; reprinted with corrections, 1986

Mak T C W, and Zhou G-D. *Crystallography in Modern Chemistry: A Resource Book of Crystal Structures*. New York: Wiley, 1992

Bürgi H.-B, and Dunitz J D (eds). *Structure Correlation*. Vols 1~2. Weinheim: VCH, 1994

Hahn Th (ed). Brief Teaching Edition of *International Tables for Crystallography*, Vol A: *Space-Group Symmetry*. 4th revised and enlarged ed. Dordrecht: Kluwer, 1996

International Tables for Crystallography. Dordrecht: Kluwer

Vol A: *Space-Group Symmetry*. Hahn T (ed). 4th revised ed. 1996

Vol B: *Reciprocal Space*. Shmueli U (ed). 1st ed. 1993, corrected reprint 1996

Vol C: *Mathematical, Physical and Chemical Tables*. Prince E, and Wilson A J C (eds). 2nd ed. 1999

黄春辉。稀土配位化学。北京：科学出版社，1997

梁敬魁，车广灿，陈小龙。高 T_c 氧化物超导体系的相关系和晶体结构。北京：科学出版社，1994

董闯。准晶材料。北京：国防工业出版社，1998

张克从，王希敏。非线性光学晶体材料科学。北京：科学出版社，1996

(e) 习题选集和解答

Hatfield W E, and Palmer R A. *Problems in Structural Inorganic Chemistry*. New York: Benjamin, 1971

Douglas B E, McDaniel D H, and Alexander J J. *Problems for Inorganic Chemistry*. New York: Wiley, 1983

Mak T C W, Hui K Y, Lau O W, and Li W-K. *Problems in Inorganic and Structural Chemistry*. Hong Kong: The Chinese University Press, 1982

Strauss S H. *Guide to Solutions for Inorganic Chemistry*. 2nd ed. Oxford: Oxford University Press, 1994

Owen S M, and Brooker A T. *A Guide to Modern Inorganic Chemistry*. Harlow, Essex: Longman, 1991

Vincent A. *Molecular Symmetry and Group Theory*. 2nd ed. Chichester: Wiley, 2001

Calais J-L (ed). *Quantum Chemistry Workbook: Basic Concepts and Procedures in the Theory of the Electronic Structure of Matter*. New York: Wiley, 1994

Jorgensen P, and Oddershede J. *Problems in Quantum Chemistry*. Reading, MA: Addison-Wesley, 1983

Atkins P W. *Solutions Manual for Molecular Quantum Mechanics*. Oxford: Oxford University Press, 1983

Albright T A, and Burdett J K. *Problems in Molecular Orbital Theory*. New York: Oxford University Press, 1992

Bullen G J, and Greenslade D J (eds). *Problems in Molecular Structure*. London: Pion, 1983

麦松威，许均如，柳爱华，李伟基编著；吴瑾光，许振华，雷金玲译；黎乐民校。无机与结构化学习题。北京：科学出版社，1986

周公度，段连运。结构化学习题解析。北京：北京大学出版社，1997

刘双怀，张祖德，郑化桂。无机化学：要点、例题、习题。合肥：中国科学技术大学出版社，1998

索 引

5画

6画

13画

14画以及上

其他